

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 114, № 6

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА	Стр.
И. Я. Бакельман. Обобщенные решения уравнений Монжа — Ампера . . . . .	1143
Н. С. Бахвалов. О составлении уравнений в конечных разностях при приближенном решении уравнения Лапласа . . . . .	1146
В. М. Волосов. О решениях нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка с медленно изменяющимися коэффициентами . . . . .	1149
М. А. Евграфов и А. Д. Соловьев. Об одном классе обратимых операторов в кольце аналитических функций . . . . .	1153
М. И. Каргаполов. О факторизации П-отделимых групп . . . . .	1155
П. П. Коровкин. О порядке приближения функций линейными положительными операторами . . . . .	1158
С. Г. Крейн. О классах корректности для некоторых граничных задач . . . . .	1162
В. И. Лебедев. Метод сеток для уравнений типа С. Л. Соболева . . . . .	1166
С. Л. Соболев. Расширения пространств абстрактных функций, связанные с теорией интеграла . . . . .	1170
В. М. Цодыкс. О множествах точек, где производная соответственно конечная и бесконечная . . . . .	1174
С. Н. Черников. О группах с конечными классами сопряженных элементов . . . . .	1177
МЕХАНИКА	
Н. Н. Моисеев. О колебании тел, плавающих в водоеме ограниченных размеров . . . . .	1180
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
М. Г. Белкина. Асимптотические представления сфероидальных функций с азимутальным индексом $m=1$ . . . . .	1185
ФИЗИКА	
Э. А. Аринштейн. К статистической теории кристаллизации . . . . .	1189
Г. П. Боровикова и М. И. Корсунский. Линии $L\beta_3$ и $L\beta_4$ в спектре германия . . . . .	1192
А. И. Захаров и О. П. Максимова. Влияние нейтронного облучения на мартенситное превращение . . . . .	1195
А. Л. Картужанский. К количественному рассмотрению процесса образования скрытого фотографического изображения ионизирующими частицами . . . . .	1199

	Стр
В. Е. Лашкарев, Е. А. Сальков, Г. А. Федорус и М. К. Шейнкман. О форме спектрального распределения фотопроводимости монокристаллов CdS	120
Г. А. Соколик. К вопросу о связи между обычным и изотопическим пространствами	121
С. В. Тябликов и В. В. Толмачев. Функции распределения для классического электронного газа	122
<b>ОКЕАНОЛОГИЯ</b>	
Л. А. Пономарева. Распределение эуфаузиид (Euphausiacea) в дальневосточных морях (Беринговом, Охотском, Японском и Восточно-Китайском)	123
<b>БИОФИЗИКА</b>	
Л. Д. Лукьянова. К вопросу о действии рентгеновских лучей на состояние плацентарного барьера в разные периоды беременности	123
<b>ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА</b>	
И. П. Бардин, П. Л. Грузин и С. В. Земский. Изучение доменного процесса методом изотопов	122
С. Я. Вейлер и В. И. Лихтман. О закономерностях волочения металлов в присутствии смазок	122
А. Я. Самойлова и В. С. Постников. Восстановление внутреннего трения чистого алюминия после снятия нагрузки	122
Д. М. Толстой и Пань Бинь-яо. О скачке силы трения при остановке	122
<b>ХИМИЯ</b>	
А. Ф. Вомпе, Н. В. Монич, Н. Ф. Турицына и Л. В. Иванова. Новые превращения пиридиновых солей и синтез $\gamma$ -аминозамещенных пиридинов	122
А. М. Зубко и Е. З. Спектор. К вопросу о графитизации углеродистых веществ	122
И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, Д. В. Назарова, В. П. Виноградов, Б. К. Крупцов, И. И. Назарова и О. А. Шаврыгина. Синтез аналогов метилгептена и метилгептадиена	124
Я. И. Ольшанский. Равновесие двух жидких фаз в простейших фтор-силикатных системах	124
М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красильникова. Взаимодействие диацетилена с некоторыми гидроксилсодержащими соединениями	125
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Б. П. Беринг и В. В. Серпинский. Вычисление теплоты и энтропии адсорбции по одной изотерме адсорбции	125
А. К. Бонеекая и К. Г. Красильников. Адсорбция алифатических спиртов из растворов на силикагеле и белой саже	125
А. В. Городынский и Ю. К. Делимарский. Уравнение нестационарной диффузии к неподвижному электроду	126
В. М. Княжева и Я. М. Колотыркин. Анодная пассивация хрома в кислых растворах	126
Ю. И. Лядова, В. И. Веденеев и В. В. Воеводский. Исследование кинетики и механизма термического распада изобутилена	126
С. Г. Майрановский. О природе каталитических токов водорода в полярографии	127
Г. М. Панченко, З. В. Грязнова и И. М. Кувшинников. Ионный обмен на алюмосиликатных катализаторах в потоке щелочи при малых временах контакта	127
А. А. Трапезников. Влияние концентрации раствора электролита (сернокислой меди) на обменную сорбцию кристаллами жирных кислот	128
<b>БИОХИМИЯ</b>	
М. А. Бокучава и В. Р. Попов. Превращения азотистых веществ при термической обработке чая	128
А. А. Денисова и А. Л. Зайдес. Аминокислотный состав фракций коллагена морской свинки	128
<b>ГЕОЛОГИЯ</b>	
В. С. Воропинов. Первые находки фауны в верхоленской свите	129
Г. В. Карпова. О глинистых минералах араукаритовой свиты Донбасса и их значении для характеристики фаций	129
Н. А. Красильникова. О находке фосфоритов в девонских отложениях на р. Курейке	129
Г. И. Немков и К. Л. Хлопонин. Находка палеоценовых нуммулитов в Восточных Карпатах	130
Х. М. Саидова. Количественное распространение фораминифер в Охотском море	130



В. В. Анисимова-Александрова. Морфология рецепторов твердой мозговой оболочки головного мозга . . . . .	1307
---	------

ГИДРОБИОЛОГИЯ

О. С. Зверева. О генетическом рубеже в долине реки и его значении в гидробиологии . . . . .	1311
---	------

МИКРОБИОЛОГИЯ

Л. И. Рубенчик, М. Н. Чернобыльский, А. А. Кильчевская и А. Н. Филановская. Влияние летучих выделений актиномицетов на бактерии . . . . .	1315
---	------

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

З. С. Кауфман. Зависимость регенерации сцифистомы сцифомедузы <i>Cyanea capillata</i> от стадии ее развития . . . . .	1317
---	------

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. П. Доброхотова. Влияние метилтиоурацила на шоково-геморрагические состояния, развивающиеся под влиянием нервной травмы . . . . .	1320
Н. И. Незлина. Роль коры больших полушарий головного мозга у собак в восстановлении функций, нарушенных в результате половинной поперечной перерезки ствола головного мозга на уровне варолиева моста . . . . .	1322
Э. М. Плисецкая. К вопросу о функциональных свойствах гладкой мускулатуры кишечника холоднокровных позвоночных . . . . .	1324

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

В. Г. Гнездилов. Хомяк ( <i>Mesocricetus auratus</i> ) как потенциальный окончательный хозяин лентеца широкого ( <i>Diphylobothrium latum</i> ) . . . . .	1328
---	------

КАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ К ТОМУ 114

Систематический . . . . .	
Алфавитный . . . . .	

CONTENTS

Pages

MATHEMATICS

I. J. Bakelman. A generalization of the solution of Monge — Ampère equations	1143
N. S. Bakhvalov. Construction of difference equations for an approximate solution of Laplace's equation . . . . .	1146
V. M. Volosov. Solutions of second order non-linear differential equations with slowly varying coefficients . . . . .	1149
M. A. Evgrafov and A. D. Soloviev. A class of irreversible operators in a ring of analytical functions . . . . .	1153
M. I. Kargapolov. Factorization of $\Pi$ -separable groups . . . . .	1155
P. P. Korovkin. On the order of the approximation of functions by linear positive operators . . . . .	1158
S. G. Krein. On correctness classes for certain boundary problems . . . . .	1162
V. I. Lebedev. The use of nets for the Sobolev type of equation . . . . .	1166
S. L. Sobolev. The extensions of abstract function spaces connected with the theory of the integral . . . . .	1170
V. M. Tzodiks. On sets of points where the derivative is finite or infinite correspondingly . . . . .	1174
S. N. Chernikov. On groups with finite classes of conjugated elements . . . . .	1177

FLUID MECHANICS

N. N. Moiseyev. Oscillations of bodies floating in a bounded reservoir . . . . .	1180
--	------

MATHEMATICAL PHYSICS

M. G. Belkina. Asymptotic representations of spheroidal functions with an azimuth index $m-1$ . . . . .	1185
---	------

## PHYSICS

E. A. Arinstein. On the statistical theory of crystallization . . . . .	1189
G. P. Borovikova and M. I. Korsunsky. The $L\beta_3$ and $L\beta_4$ lines in the spectrum of germanium . . . . .	1192
A. I. Zakharov and O. P. Maximova. Martensite transformation as influenced by bombardment with neutrons . . . . .	1195
A. L. Kartuzhansky. On the quantitative aspect of the process of latent photographic image formation by ionizing particles . . . . .	1199
V. E. Lashkarev, E. A. Salkov, G. A. Fedorus and M. K. Sheinkman. The shape of the spectral distribution of photoconductance by single crystals of CdS . . . . .	1203
G. A. Sokolik. On the connection between ordinary space and isotopic space . . . . .	1206
S. V. Tiablikov and V. V. Tolmachev. Distribution functions for the classic electron gas . . . . .	1210

## OCEANOLOGY

L. A. Ponomareva. The distribution of Euphausiacea in the Far-East (the Bering, Okhotsk, Japanese and East-Chinese) seas . . . . .	1214
--	------

## BIOPHYSICS

L. D. Lukianova. On the effect produced by X-rays upon the state of the placental barrier at different periods of pregnancy . . . . .	1217
---	------

## TECHNICAL PHYSICS

I. P. Bardin, P. L. Gruzin and S. V. Zemsky. A study of the blast-furnace process by means of isotopes . . . . .	1220
S. J. Veiler and V. I. Lichtman. Laws governing the drawing of metals in the presence of lubricants . . . . .	1224
A. J. Samoilova and V. S. Postnikov. Restoration of internal friction in pure aluminium after relief of load . . . . .	1228
D. M. Tolstoi and Pan Biing-yau. On the difference between the forces of static and dynamic friction . . . . .	1231

## CHEMISTRY

A. F. Vompe, N. V. Monich, N. F. Turitsyna and L. V. Ivanova. New transformations of pyridine salts in the synthesis of $\gamma$ -amine substituted pyridines . . . . .	1235
A. M. Zubko and E. Z. Spector. On graphitization of carbon containing substances . . . . .	1239
I. N. Nazarov, S. M. Makin, V. B. Mochalin, D. V. Nazarova, V. P. Vinogradov, B. K. Kruptsov, I. I. Nazarova and O. A. Shavrygina. The synthesis of methylheptenone and methylheptadyenone analogues. . . . .	1242
J. I. Olshansky. Equilibrium between two liquid phases in the simplest fluorine — silicate systems . . . . .	1246
M. F. Shostakovsky, A. V. Bogdanova and G. K. Krasilnikova. The interaction of diacetylene with some hydroxyl containing compounds . . . . .	1250

## PHYSICAL CHEMISTRY

B. P. Bering and V. V. Serpinsky. Computation of the heat and entropy of adsorption from a single adsorption isotherm . . . . .	1254
A. K. Bonetskaya and K. G. Krasilnikov. Adsorption of aliphatic alcohols from solutions on silica gel and white soot . . . . .	1257
A. V. Gorodysky and Yu. K. Delimarsky. Equation for unsteady diffusion towards a stationary electrode . . . . .	1261
V. M. Kniazheva and J. M. Kolotyarkin. Anodic passivation of chromium in acid solutions . . . . .	1265
Yu. I. Liadova, V. I. Vedeneyev and V. V. Voevodsky. Kinetics and mechanism of a thermal breakdown of isobutylene . . . . .	1268
S. G. Mairanovsky. On the nature of the catalytic currents of hydrogen in polarography . . . . .	1272
G. M. Panchenkov, Z. V. Griaznova and I. M. Kuvshinnikov. Ionic exchange on aluminium silicate catalysts in an alkali flow with short contact times . . . . .	1276
A. A. Trapeznikov. The influence of the concentration of an electrolyte solution (cupric sulphate) on exchange sorption by fatty acid crystals . . . . .	1280

## BIOCHEMISTRY

M. A. Bokuchava and V. R. Popov. Transformations of nitrogenous compounds in the course of thermal treatment of tea . . . . .	1284
---	------



	<i>Pages</i>
A. A. Denissova and A. L. Zaides. The amino acid composition of the collagen fraction in the guinea-pig . . . . .	1287
<b>GEOLOGY</b>	
V. S. Voropinov. The first finds of fauna in the Verkholensk series . . . . .	1291
G. V. Karpova. On argillaceous minerals of the araucarite series of the Donetz basin, and the rôle they play in characterizing faciae . . . . .	1294
N. A. Krasilnikova. On the finding of phosphorites in devonian deposits on the Kureyka river . . . . .	1297
G. I. Nemkov and K. L. Khloponin. Paleocene numulites found in the East Carpathians . . . . .	1300
Kh. M. Saidova. Quantitative distribution of Foraminifera in the Okhotsk Sea . . . . .	1302
<b>HISTOLOGY</b>	
V. V. Anisimova-Alexandrova. The morphology of the receptors of the dura mater . . . . .	1307
<b>HYDROBIOLOGY</b>	
O. S. Zvereva. On the genetic boundary in a river valley, and its rôle in hydrobiology . . . . .	1311
<b>MICROBIOLOGY</b>	
L. I. Rubenchik, M. N. Chernobytskaya, A. A. Kilchevskaya and A. N. Filanovskaya. The influence produced by volatile secretions of actinomycetes upon bacteria . . . . .	1315
<b>EXPERIMENTAL MORPHOLOGY</b>	
Z. S. Kaufman. The regeneration of the scyphistoma in the scyphomedusa Cyanea capillata, as dependent on its development stage . . . . .	1317
<b>PHYSIOLOGY</b>	
L. P. Dobrokhotova. The effect produced by methylthiouracyl upon shock-haemorrhage conditions developing under the influence of a nerve trauma . . . . .	1320
N. I. Nezlina. The rôle of the cerebral cortex in the recovery of functions following a hemisection of the brain stem through the pons . . . . .	1322
E. M. Plisetskaya. On the functional properties of smooth muscles of the intestine in poikilothermal vertebrates . . . . .	1324
<b>PARASITOLOGY</b>	
V. G. Gnezdilov. Mesocricetus auratus as a potential definitive host of Diphylobothrium latum . . . . .	1328

Т-07368 Подписано к печати 3 VIII 1957 г.  
Формат бумаги 70×108 Бум. л. 6,5

Тираж 5900 экз.

Заказ 1577

Печ. л. 17,81 Уч.-изд. л. 18,3

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



И. Я. БАКЕЛЬМАН

## ОБОБЩЕННЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ МОНЖА — АМПЕРА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 10 XII 1956)

1. Пусть  $\Phi$  — произвольная выпуклая поверхность, заданная уравнением  $z = f(x, y)$  в области  $D$ . Каждой точке  $(x_0, y_0) \in D$  поставим в соответствие на плоскости переменных  $(p, q)$  множество точек  $\{(p_0, q_0)\}$  таких, что  $p_0$  и  $q_0$  — коэффициенты в уравнении какой-нибудь опорной плоскости

$$z - f(x_0, y_0) = p_0(x - x_0) + q_0(y - y_0)$$

$\Phi$ , проходящей через точку  $(x_0, y_0, f(x_0, y_0))$ . Тем самым определено некоторое, вообще говоря многозначное, отображение  $\psi$  области  $D$  на плоскость  $(p, q)$ , по своим свойствам аналогичное сферическому изображению поверхности  $\Phi$  <sup>(1)</sup>. Пусть  $R(p, q)$  — непрерывная функция переменных  $p, q$  на всей плоскости, удовлетворяющая условию  $R(p, q) \geq R_0 = \text{const} > 0$ .  $R$ -площадью нормального изображения множества  $M \subset D$  будем называть число

$$\omega_R(M) = \iint_{\psi(M)} \frac{dp dq}{R(p, q)},$$

отображение  $\psi$  — нормальным изображением поверхности  $\Phi$ . Теорема 1. Если для выпуклой поверхности  $\Phi$   $\omega_R(D) < +\infty$ , то  $\omega_R(M)$  представляет собой неотрицательную вполне аддитивную функцию множеств на кольце борелевских множеств области  $D$ .

Если  $R(p, q) = (1 + p^2 + q^2)^{1/2}$ , то  $R$ -площадь нормального изображения превращается просто в площадь сферического изображения поверхности  $\Phi$ .

2. Рассмотрим в некоторой выпуклой области  $D$  на плоскости  $(x, y)$  уравнение Монжа — Ампера

$$rt - s^2 = \varphi(x, y) R(p, q), \quad (1)$$

где  $\varphi(x, y) > 0$  и  $R(p, q) \geq R_0 = \text{const} > 0$  — непрерывные функции, первая в замкнутой области  $D$ , а вторая на плоскости  $p, q$ . Пусть  $z(x, y)$  — дважды непрерывно дифференцируемое в  $D$  решение уравнения (1). Тогда график функции  $z(x, y)$  будет выпуклой поверхностью  $\Phi$ , которая имеет в каждой точке единственную касательную (или, что то же, опорную плоскость), причем во всех точках  $\Phi$  касательные плоскости различны. Поэтому нормальное изображение поверхности  $\Phi$ , определяемое формулами  $p = dz/dx$ ,  $q = dz/dy$ , будет взаимно-однозначным. Пусть  $M \subset D$  — произвольное борелевское множество; тогда

$$\iint_M \varphi(x, y) dx dy = \iint_{\psi(M)} \frac{dp dq}{R(p, q)} = \omega_R(M). \quad (2)$$

Это равенство показывает, что решение уравнения (1) определяет выпуклую поверхность  $\Phi$  с заданной на кольце борелевских множеств  $R$ -площадью нормального изображения. Таким образом, с уравнением (1) можно связать некоторую  $R$ -площадь нормального изображения, а задачу интегрирования уравнения (1) можно трактовать как задачу об отыскании выпуклой поверхности с заданной  $R$ -площадью нормального изображения.

Будем называть обобщенным решением уравнения (1) функцию  $z(x, y)$ , определяющую выпуклую поверхность  $\Phi$ , для которой на любой внутренней подобласти  $M$  области  $D$  выполняется равенство (2).

Задачу об отыскании выпуклой поверхности с заданной  $R$ -площадью нормального изображения полезно рассматривать, накладывая на поверхность некоторое краевое условие\*. В настоящей работе будут рассмотрены два типа таких условий.

3. Рассмотрим вначале бесконечные выпуклые поверхности. Поведение такой поверхности на бесконечности характеризуется предельным конусом<sup>(2)</sup>.

**Теорема 2.** Пусть на плоскости  $(x, y)$  задана вполне аддитивная неотрицательная функция множества  $\mu(M)$  и выпуклый конус  $K$ , однозначно проектирующийся на всю плоскость  $(x, y)$ . Тогда, если

$$\mu(P_{x,y}) = \iint_{\psi(K)} \frac{dp dq}{R(p, q)},$$

где  $P_{x,y}$  — плоскость  $(x, y)$ ;  $\psi(K)$  — нормальное изображение конуса  $K$ , а функция  $R(p, q)$  удовлетворяет условиям п. 1, то существует бесконечная выпуклая поверхность, имеющая  $K$  своим предельным конусом, а функцию множества  $\mu(M)$  своей  $R$ -площадью нормального изображения.

Теорема 2 доказывается предельным переходом от многогранников. Для многогранников вполне аддитивная функция множества  $\mu(M)$  есть функция точечных нагрузок, а предельный конус  $K$  — многогранный угол. Теорема 2 для многогранников доказывается с помощью «леммы об отображении» А. Д. Александрова<sup>(2)</sup>.

**Теорема 3.** Если в условиях теоремы 2  $\mu(P_{x,y}) = 0$ , то поверхность с данным предельным конусом  $K$  и заданной  $R$ -площадью нормального изображения определена с точностью до параллельного переноса в направлении, перпендикулярном плоскости  $(x, y)$ . Если же  $\mu(P_{x,y}) > 0$ , то  $K$  представляет собой двугранный угол и поверхность может быть любым цилиндром, у которого предельный конус есть данный двугранный угол.

4. Задача Дирихле в обобщенной постановке формулируется так:

Пусть в выпуклой области  $D$  с границей  $\Gamma$  задана вполне аддитивная неотрицательная функция множества  $\mu(M)$ . Существует ли тогда выпуклая поверхность  $\Phi$ , проходящая через некоторую кривую  $L$  с проекцией  $\Gamma$  на  $P_{x,y}$ , однозначно проектирующаяся на открытую область  $D$ , для которой на любой внутренней подобласти  $M$  области  $D$  имеет место равенство  $\omega_R(M) = \mu(M)$ . (Допускается, что поверхность, являющаяся решением обобщенной задачи Дирихле, может неоднозначно проектироваться на кривую  $\Gamma$ .)

**Теорема 4.** Если

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp dq}{R(p, q)} = +\infty,$$

то задача Дирихле в обобщенной постановке всегда разрешима.

\* В случае  $R(p, q) = (1 + p^2 + q^2)^{1/2}$  эти задачи были решены А. Д. Александровым<sup>(2)</sup> чисто геометрическим методом.



Теорема 5. Если

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp \, dq}{R(p, q)} = \Omega(R) < +\infty,$$

то для разрешимости задачи Дирихле в обобщенной постановке необходимо, чтобы неотрицательная вполне аддитивная функция множества  $\mu(M)$  удовлетворяла условию  $\mu(D) \leq \Omega(R)$ , и достаточно, чтобы  $\mu(D) < \Omega(R)$ . (Под  $D$  здесь понимается внутренность выпуклой области, где ставится задача Дирихле.)

Теорема 6. Рассмотрим выпуклые поверхности  $\Phi$ , обращенные выпуклостью в сторону  $z < 0$  и являющиеся обобщенными решениями одной и той же задачи Дирихле в выпуклой области  $D$ . Обозначим через  $z(x, y)$  функцию, задающую поверхность  $\Phi$  внутри  $D$ , и положим  $z_{\Phi}(P) = \lim_{(x, y) \rightarrow P} z(x, y)$ , где  $(x, y)$  — внутренняя точка, а  $P$  — граничная точка области  $D$ . В условиях теоремы 4 и 5 существует одно и только одно обобщенное решение задачи Дирихле, для которого в любой точке  $P \in G$  величина  $z_{\Phi}(P)$  не меньше, чем аналогичная величина для любого другого обобщенного решения той же задачи.

Доказательства теорем 4 и 5 проводятся предельным переходом от многогранников тем же методом, что и теорема 2.

Все результаты, связанные с обобщенными решениями уравнений (1), переносятся на случай функций  $n$  переменных ( $n \geq 2$ ). Уравнение в этом случае имеет вид

$$H(z) = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n) \cdot R(p_1, \dots, p_n),$$

где  $H(z)$  — гессиан функций  $z(x_1, \dots, x_n)$ ;  $p_i = \partial z / \partial x_i$ ;  $\varphi(x_1, \dots, x_n) > 0$  и  $R(p_1, \dots, p_n) \geq \text{const} > 0$  — непрерывные функции, первая переменных  $x_1, \dots, x_n$  в некоторой выпуклой  $n$ -мерной области  $D$ , а вторая на плоскости  $p_1, p_2, \dots, p_n$ .

5. Если предположить, что функции  $\varphi(x, y) \geq \text{const} > 0$  и  $R(p, q) \geq \text{const} > 0$  трижды непрерывно дифференцируемы, первая в выпуклой области  $D$ , а вторая в любом круге на плоскости  $p, q$ , то имеет место следующая теорема.

Теорема 7. Пусть функция  $z(x, y)$  — обобщенное решение задачи Дирихле для уравнения (1) в выпуклой области  $D$ . Тогда, если относительно функций  $\varphi(x, y)$  и  $R(p, q)$  выполнены условия, сформулированные в п. 5, то функция  $z(x, y)$  трижды непрерывно дифференцируема внутри  $D$  и во всех точках открытой области  $D$  удовлетворяет уравнению (1).

Из теоремы 7 вытекает регулярность выпуклой поверхности, площадь сферического изображения которой на плоскости  $x, y$  задана как функция множеств формулой

$$\omega(M) = \iint_M \varphi(x, y) \, dx \, dy,$$

где  $\varphi(x, y) \geq \varphi_0 = \text{const} > 0$ ,  $R(p, q) \geq R_0 = \text{const} > 0$  трижды непрерывно дифференцируемы. Этот результат был сформулирован А. Д. Александровым в (2) без доказательства, которое до сих пор не было известно.

Ленинградский педагогический институт  
им. А. И. Герцена

Поступило  
6 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Александров, Внутренняя геометрия выпуклых поверхностей, 1948.
- <sup>2</sup> А. Д. Александров, Выпуклые многогранники, 1950.

Н. С. БАХВАЛОВ

# О СОСТАВЛЕНИИ УРАВНЕНИЙ В КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЯХ ПРИ ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 15 I 1957)

В области  $G$ , лежащей в конечной части  $m$ -мерного пространства и ограниченной поверхностью  $S$ , ищется решение уравнения Лапласа

$$\Delta u = \sum_{\alpha=1}^n u_{x_\alpha x_\alpha} = 0 \quad (1)$$

при граничном условии Дирихле  $u|_S = \varphi$ .

Пусть  $(S) \in L_{k+1}(B, \lambda)$  ( $k \geq 0, \lambda > 0$ ) и  $\varphi \in H(l, A, \lambda)$  ( $0 \leq l \leq k+1$ ) <sup>(1)</sup>.

Положим  $l + \lambda = \gamma$ . Для задания  $\varphi$  с точностью  $\varepsilon$  нужно знать  $H(\varepsilon) \asymp \varepsilon^{-\frac{m-1}{\gamma}}$  чисел <sup>(2)</sup>.

Нетрудно убедиться, что при обычном <sup>(3)</sup> способе решения уравнения Лапласа методом конечных разностей для нахождения решения уравнения (1) с точностью  $\varepsilon$  нужно решать систему уравнений относительно

не менее чем  $\asymp H(\varepsilon)^{\frac{m}{m-1}}$  неизвестных. При решении этой системы мето-

дом последовательных приближений производится не менее  $\asymp H(\varepsilon)^{\frac{m+2}{m-1}}$  арифметических действий, а методом последовательных верхних релакса-

ций не менее  $\asymp H(\varepsilon)^{\frac{m+1}{m-1}}$  действий <sup>(4)</sup>.

Ниже для  $m=2$  и  $\gamma \leq 3$  будет рассмотрен способ приближенного решения, при котором используемая память не превосходит  $\asymp H(\varepsilon)^{1+\beta}$  чисел, а число действий не более  $\asymp H(\varepsilon)^{1+\frac{\gamma+\beta}{3}}$ , где  $\beta > 0$  — любое.

На основании соотношений (8), (9) для любого  $\kappa > 0$  можно указать способ решения с используемой памятью, меньшей  $\asymp H(\varepsilon)^{1+\beta}$ , где  $\beta > 0$  — любое, и числом действий, меньшим  $\asymp H(\varepsilon)^{1+\kappa}$ , в предположении, что существуют формулы, аналогичные формулам (3) и (4) (знак одного из коэффициентов противоположен знаку остальных) сколь угодно высокого порядка точности.

Из приведенных рассуждений следует, что предлагаемый способ является в некотором смысле неуплучшаемым.

При сделанных относительно  $(S)$  и  $\varphi$  предположениях из <sup>(1)</sup> имеем

$$u \in H(l, cA, \lambda') \quad \text{в } G, \quad (2)$$

где  $\lambda'$  — любое число меньшее  $\lambda$ .

Рассмотрим случай  $m=2$  и  $\gamma \leq 3$ . Пусть  $h > 0$  — некоторое малое число. Обозначим через  $\bar{G}_s$  ( $s \geq 2$ ) множество точек квадратов

$$(q_\alpha - 1)2^{s-1}h \leq x_\alpha \leq (q_\alpha + 1)2^{s-1}h \quad (\alpha = 1, 2),$$



и  $q_\alpha$  — любые целые числа такие, что все внутренние точки квадратов

$$(q_\alpha - 3)2^{s-1}h \leq x_\alpha \leq (q_\alpha + 3)2^{s-1}h \quad (\alpha = 1, 2)$$

принадлежат  $G$ . Множество внутренних точек  $\bar{G}_s$  обозначим через  $G_s$ .  
 Пусть, что при  $s \geq \log_2 \frac{D}{4h}$ , где  $D$  — диаметр области  $G$ , множества  $G_s$  — пустые.

Пусть  $\sigma$  — некоторое число такое, что  $0 < \sigma < 1$ . Обозначим через  $\bar{G}_s$  ( $s = 2, 3, \dots$ ) множество точек  $(x_1, x_2) \in \bar{G}_s - G_{s+1}$ , удовлетворяющих условию  $\{\bar{x}_1/2^{[s\sigma]}h\} = \{\bar{x}_2/2^{[s\sigma]}h\} = 0$ , через  $P_1$  — множество точек  $(x_1, x_2) \in \bar{G}_1 - G_2$  таких, что  $\{\bar{x}_1/h\} = \{\bar{x}_2/h\} = 0$  и все точки квадратов  $|x_\alpha - \bar{x}_\alpha| \leq h$  ( $\alpha = 1, 2$ ) принадлежат  $\bar{G}$ ; через  $P_0$  — множество всех остальных точек  $(x_1, x_2) \in \bar{G} - G_2$  ( $i_\alpha$  целые).

Точки множеств  $P_s$  ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) будем называть узлами и обозначать  $(i_1, i_2)$ , где  $i_\alpha = x_\alpha/h$  ( $\alpha = 1, 2$ ). В  $(i_1, i_2) \in \bar{G}_s - \bar{G}_{s+1}$  ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) определим  $\Delta_{i_1 i_2} = 2^{[s\sigma]}h$ .

Для решений уравнения (1) имеем

$$\begin{aligned} l_\Delta(u(x_1, x_2)) &= \frac{1}{20\Delta^2} \left[ -20u(x_1, x_2) + \right. \\ &+ 4 \sum_{|j|+|k|=1} u(x_1 + j\Delta, x_2 + k\Delta) + \sum_{|j|, |k|=1} u(x_1 + j\Delta, x_2 + k\Delta) \Big] = \\ &= O\left(\max_{|x_\alpha - \bar{x}_\alpha| \leq \Delta} |u_{x_1^{\mu_1} x_2^{\mu_2}}|_{\bar{x}_1, \bar{x}_2} \cdot \Delta^6\right); \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} l_\Delta^x(u(x_1, x_2)) &= \frac{1}{2048\Delta^2} \left[ -2048u(x_1, x_2) + 784 \sum_{|j|=1} u\left(x_1 + j\frac{\Delta}{2}, x_2\right) + \right. \\ &+ 109 \sum_{|j|, |k|=1} u\left(x_1 + j\frac{\Delta}{2}, x_2 + k\Delta\right) + 6 \sum_{|j|, |k|=1} u\left(x_1 + j\frac{\Delta}{2}, x_2 + k2\Delta\right) + \\ &+ 5 \sum_{|j|, |k|=1} u\left(x_1 + j\frac{3}{2}\Delta, x_2 + k\Delta\right) \Big] = O\left(\max_{\substack{|x_1 - x_1| \leq \frac{1}{2}\Delta \\ |x_2 - x_2| \leq 2\Delta}} |u_{x_1^{\mu_1} x_2^{\mu_2}}| \cdot \Delta^6\right). \end{aligned} \quad (4)$$

В  $i_1, i_2 \in P_0$  заменяем  $u_{x_\alpha x_\alpha}$  разделенными разностями по значениям  $i_\alpha$  в ближайших к  $(i_1, i_2)$  узлах и точках границы, лежащих на прямых  $x_\alpha = i_\alpha h$  ( $\alpha = 1, 2$ ) (3). В  $(i_1, i_2) \in P_s - \bar{G}_{s+1}$  ( $s = 1, 2, \dots$ ) полагаем  $l_{i_1 i_2}(u_{i_1 i_2}) = 0$ ; в  $(i_1, i_2) \in (P_s - P_{s+1}) \cap \bar{G}_{s+1}$  ( $s = 1, 2, \dots$ ) полагаем  $l_{i_1 i_2}^x(u_{i_1 i_2}) = 0$  или  $l_{i_1 i_2}^{x_2}(u_{i_1 i_2}) = 0$ , в зависимости от того, какой из координатных осей параллелен отрезок границы области  $G_{s+1}$ , на котором лежит данный узел.

Пусть

$$L_{i_1 i_2}(u_{i_1 i_2}) = 0 \quad (5)$$

система перечисленных уравнений. В силу принципа максимума эта система всегда имеет, и притом единственное, решение.

Определим  $W_{i_1 i_2}^r$  из системы уравнений

$$W_{i_1 i_2}^r|_S = 0;$$

$$L_{i_1 i_2}(W_{i_1 i_2}^r) = \begin{cases} -1 & \text{при } \rho((i_1 h, i_2 h), S) \leq rh; \\ 0 & \text{при } \rho((i_1 h, i_2 h), S) > rh. \end{cases}$$

Как в (5), показывается

$$W_{i_1 i_2}^r \leq C(B, k, \lambda) r^2 h^2. \quad (6)$$

Имеем <sup>(6)</sup>

$$|u_{x_1^{l_1} x_2^{l_2}}| \leq \frac{\Phi}{\rho((x_1, x_2), S)^{k-\gamma'}} \quad \text{при } k > \gamma' = l + \lambda'$$

Пользуясь (6) и (7), получаем

$$\begin{aligned} |u_{i_1 i_2} - u(i_1 h, i_2 h)| &\leq k h^{\gamma'} |\ln h| && \text{при } 6(1-\sigma) = \gamma'; \\ |u_{i_1 i_2} - u(i_1 h, i_2 h)| &\leq K(6(\sigma-1) + \gamma') h^{\min \gamma', 6(1-\sigma)} && \text{при } 6(1-\sigma) \neq \gamma'. \end{aligned}$$

Систему (5) разрешаем относительно соответствующих каждому уравнению значений  $u_{i_1 i_2}$  и решаем методом последовательных приближений. Используя в качестве мажоранты функцию  $z_{i_1 i_2}$ , определяемую системы

$$z_{i_1 i_2}|_S = 0; \quad L_{i_1 i_2}(z_{i_1 i_2}) = -\frac{1}{\Delta_{i_1 i_2}^2},$$

получаем, что для определения решения системы (5) с точностью  $\varepsilon$  достаточно произвести  $\asymp h^{2(\sigma-1)} \log \varepsilon$  итераций.

Используемая при этих вычислениях память  $\asymp$  числу уравнений системы (5), которое в свою очередь

$$\begin{aligned} &\asymp \frac{1}{h} |\log h| \quad \text{при } \sigma = 1/2; \\ &\asymp h^{\min -1.2(\sigma-1)} \quad \text{при } \sigma \neq 1/2. \end{aligned}$$

Положив  $\sigma = 1 - \gamma/6$ , получим сформулированный выше результат.

Предположим теперь, что мы имеем в своем распоряжении формулы, аналогичные формулам (3) и (4), порядка точности  $n$ , а при  $\gamma > 3$ , также аналогичные формулы точности  $n-2$  для аппроксимации решения уравнения вблизи границы.

При  $\gamma < n$ , несколько изменив построение областей  $G_s$  и проводя подобные рассуждения, получим, положив  $\sigma = 1 - \gamma/n$ , способ решения с используемой памятью меньшей

$$\asymp H(\varepsilon)^{r+\beta}$$

и числом действий меньшим

$$\asymp H(\varepsilon)^{r+2 \frac{\gamma+\beta}{n(m-1)}},$$

где  $r = \max 1, \frac{m\gamma}{n(m-1)}$ ;  $\beta > 0$  — любое.

При  $\lambda < 1$ ,  $m = 2$  и  $\lambda < 1$ ,  $m = 3$ ,  $k \geq l-1$  в (2) можно положить  $\lambda' = \lambda$  (7). Полагая при  $1 - \frac{\gamma}{n} > \frac{1}{m}$   $\sigma = 1 - \frac{\gamma+\delta}{n}$ , где  $\delta > 0$ ,  $1 - \frac{\gamma+\delta}{n} > \frac{1}{m}$ , получим способ решения с используемой памятью  $\asymp H(\varepsilon)$ .

Если систему (5) решать методом последовательных верхних релаксаций, то, по-видимому, число итераций будет  $\asymp h^{\sigma-1} \log \varepsilon$ , а число действий не более  $\asymp H(\varepsilon)^{r+2 \frac{\gamma+\beta}{n(m-1)}}$ , где  $\beta > 0$  — любое.

Поступило  
7 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Гюнтер, Теория потенциала и ее применение к основным задачам математической физики, 1953. <sup>2</sup> А. П. Колмогоров, ДАН, 108, № 3 (1956). <sup>3</sup> В. Э. Милл, Численное решение дифференциальных уравнений, ИЛ, 1956. <sup>4</sup> D. Voynig, Trans. Am. Math. Soc., 76, № 1 (1954). <sup>5</sup> Н. С. Бахвалов, ДАН, 114, № 3 (1957). <sup>6</sup> Е. Волков, ДАН, 96, № 5 (1954). <sup>7</sup> Н. И. Мозжерова, Диссертация, Матем. институт, В. А. Стеклова АН СССР, М., 1956.



В. М. ВОЛОСОВ

# О РЕШЕНИЯХ НЕЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА С МЕДЛЕННО ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 17 I 1957)

§ 1. Постановка задачи. В работе <sup>(4)</sup> изучались нелинейные колебания, описываемые уравнением вида

$$-\frac{d}{dt} [m(\varepsilon t) \dot{x}] + \varepsilon f(\varepsilon t, x, \dot{x}) + Q(\varepsilon t, x) = 0, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — малый параметр, характеризующий медленность изменения функций  $m$ ,  $f$ ,  $Q$  со временем  $t$ . Функция  $Q$  интерпретируется как основная сила, вызывающая колебательное движение, а  $m > 0$  и  $\varepsilon f$  — соответственно, как медленно изменяющиеся масса и малая сила трения. Было показано, что решение (1), удовлетворяющее начальным условиям  $x(0) = x_0$ ,  $\dot{x}(0) = \dot{x}_0$ , колеблется на большом интервале времени  $t \sim 1/\varepsilon$  около оси  $t$  с медленно меняющимися амплитудой и периодом, если выполнено условие  $\text{sign } Q = \text{sign } x$  и ряд других ограничений. Для амплитуды и периода были введены формулы нулевого приближения, дающие для этих величин погрешность порядка  $\varepsilon$  на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ .

В ряде практических задач такая точность недостаточна. В связи с этим возникает вопрос о вычислении следующих приближений амплитуды и периода, дающих поправки порядка  $\varepsilon$  к нулевому приближению.

Рассмотрим более общее уравнение вида

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} [m(\varepsilon t) \dot{x}] + q(\varepsilon t, x) + \varepsilon \varphi_1(\varepsilon t, x, \dot{x}) + \varepsilon^2 \varphi_2(\varepsilon t, x, \dot{x}) + \\ + \varepsilon^3 \varphi_3(\varepsilon t, x, \dot{x}) + \dots = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Поскольку в данной статье амплитуда и период вычисляются с точностью до величин порядка  $\varepsilon$  включительно на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ , члены порядка  $\varepsilon^3$  и более высокого порядка, входящие в (2), как можно показать, в этом приближении роли не играют и могут быть отброшены. Кроме того,  $\frac{d}{dt} [m(\varepsilon t) \dot{x}] = m\ddot{x} + \varepsilon m'_{\varepsilon t} \dot{x}$ , и член  $\varepsilon m'_{\varepsilon t} \dot{x}$  можно включить в выражение  $\varepsilon \varphi_1$ , входящее в (2). Поэтому, деля (2) на  $m$  и учитывая сказанное выше, приходим к уравнению вида

$$\ddot{x} + \varepsilon f_1(\varepsilon t, x, \dot{x}) + \varepsilon^2 f_2(\varepsilon t, x, \dot{x}) + Q(\varepsilon t, x) = 0, \quad (3)$$

которое и будем изучать в данной работе.

Для (3) здесь показано, что при условии  $\text{sign } Q = \text{sign } x$  и некоторых других ограничениях, о которых сказано далее, решение (3), удовлетворяющее начальным условиям  $x(0) = x_0$ ,  $\dot{x}(0) = \dot{x}_0$ , где  $x_0^2 + \dot{x}_0^2 \neq 0$ , при достаточно малых  $\varepsilon$  колеблется с медленно изменяющимися амплитудой и периодом на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ , причем положительные максимумы и отрицательные минимумы чередуются, между ними решение изменяется монотонно. Для амплитуды и периода выведены формулы, определяющие эти величины с точностью до порядка  $\varepsilon$  включительно в промежутке  $t \sim 1/\varepsilon$ .

В работе <sup>(4)</sup> и в настоящей работе используется метод, развитый в другом в работе <sup>(3)</sup> для уравнений с малым параметром при старшей производной. На возможность применения этого метода к другим типам уравнений указал А. Н. Тихонов.

§ 2. Уравнения нулевого приближения амплитуды периода и их физическая интерпретация. Член  $\varepsilon^2 f_2$  уравнения (3) в нулевом приближении роли не играет, и поэтому здесь сохраняются формулы работы (4) для амплитуды и периода решения (1). Приведем эти формулы применительно к уравнению (3). Максимумы и минимумы колеблющегося решения (3) на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$  описываются соответственно амплитудными кривыми  $F_{10}(\varepsilon t)$  и  $F_{20}(\varepsilon t)$  с погрешностью порядка  $\varepsilon$ . Эти кривые, являющиеся нулевым приближением медленно изменяющейся амплитуды решения (3), связаны соотношением

$$\int_{F_{20}(\varepsilon t)}^{F_{10}(\varepsilon t)} Q(\varepsilon t, x) dx = 0$$

и удовлетворяют дифференциальному уравнению

$$\frac{d}{dt} I[\varepsilon t, F_{10}(\varepsilon t), F_{20}(\varepsilon t)] = \varepsilon A[\varepsilon t, F_{10}(\varepsilon t), F_{20}(\varepsilon t)],$$

где

$$I(\varepsilon t, F_{10}, F_{20}) \equiv 2 \sum_{k=1}^2 (-1)^{k+1} \int_0^{F_{k0}} dx \left( 2 \int_x^{F_{k0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2},$$

$$A(\varepsilon t, F_{10}, F_{20}) \equiv \sum_{i, k=1}^2 (-1)^{k+i} \int_0^{F_{k0}} f_1 \left[ \varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{F_{k0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2} \right] dx,$$

а начальные значения  $F_{10}(0)$ ,  $F_{20}(0)$  определяются формулой

$$2 \int_{x_0}^{F_{k0}(0)} Q(0, x) dx = \dot{x}_0^2, \quad \text{sign } F_{k0}(0) = (-1)^{k+i}, \quad k = 1, 2. \quad (1)$$

В (4) указывалось, что (6) является приближенным выражением интеграла действия  $\oint \dot{x} dx$  по периоду колебаний. Выражение  $\varepsilon A(\varepsilon t, F_{10}, F_{20})$  представляет собой приближенное выражение работы возмущающей силы  $-\varepsilon f_1$  за период колебаний. Таким образом, уравнение (5) описывает изменение интеграла действия со временем: приращение интеграла действия пропорционально работе возмущающей силы. При  $f_1 \equiv 0$  уравнение (5) интегрируется в конечном виде  $I = \text{const}$ , т. е. интеграл действия является при этом адиабатическим инвариантом в течение промежутка времени  $t \sim 1/\varepsilon$ . При  $f_1 \neq 0$  (наличие трения) интеграл действия за время  $t \sim 1/\varepsilon$  может получить, согласно (5), конечное приращение, т. е. в этом случае он, вообще говоря, не является адиабатическим инвариантом. В ряде случаев, однако, интеграл действия инвариантен и при  $f_1 \neq 0$ . В (4) приводился ряд простейших случаев подобного рода. В дополнение к этому укажем здесь еще на один такой случай: уравнение (5) имеет интеграл  $I = \text{const}$ , если функция  $Q$  нечетна по  $x$ , а  $f_1(\varepsilon t, x, \dot{x}) \equiv f_1(\varepsilon t, -x, -\dot{x})$ .

Период колебаний (определим его как промежуток времени между двумя соседними экстремумами одного знака) в нулевом приближении, т. е. с погрешностью порядка  $\varepsilon$  на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ , выражается формулой

$$T_0 = 2 \sum_{k=1}^2 (-1)^{k+1} \int_0^{F_{k0}(\varepsilon t)} dx \left( 2 \int_x^{F_{k0}(\varepsilon t)} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{-1/2}, \quad (8)$$

где  $t$  — произвольный момент времени в пределах рассматриваемого периода.

§ 3. Уравнения высших приближений. Показано, что существуют функции  $F_{11}(\varepsilon t)$  и  $F_{21}(\varepsilon t)$  такие, что кривые  $F_1 = F_{10} + \varepsilon F_{11}$  и  $F_2 = F_{20} + \varepsilon F_{21}$  ( $F_{k0}$  — нулевые приближения амплитуды, определенные



з (4), (5), (7)) описывают на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$  максимумы и минимумы решения (3) с точностью до величин порядка  $\varepsilon$  включительно. Для функций  $F_{11}$ ,  $F_{21}$  — первого приближения амплитуды ( $\varepsilon F_{k1}$  являются поправками порядка  $\varepsilon$  к нулевому приближению  $F_{k0}$ ) выведена система линейных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{1}{it} \{F_{k1} [Q_{\varepsilon t}, F_{k0}(\varepsilon t)]\} = \varepsilon \left\{ \sum_{i=1}^2 \left( \frac{\partial}{\partial F_{i0}} \psi[\varepsilon t, F_{j0}(\varepsilon t)] \right) F_{i1} + R_k[\varepsilon t, F_{j0}(\varepsilon t)] \right\}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \psi(\varepsilon t, E_{10}, F_{20}) &\equiv \frac{1}{T_0(\varepsilon t, F_{10}, F_{20})} \times \\ &\times \left\{ 2 \sum_{k=1}^2 (-1)^{k+1} \int_0^{F_{k0}} Q'_{\varepsilon t}(\varepsilon t, x) dx \int_x^{F_{k0}} dy \left( 2 \int_y^{F_{k0}} Q(\varepsilon t, z) dz \right)^{-1/2} + A(\varepsilon t, F_{10}, F_{20}) \right\}, \\ R_k(\varepsilon t, F_{10}, F_{20}) &\equiv -\frac{1}{2} \frac{d}{d(\varepsilon t)} \sum_{i=1}^2 \int_0^{F_{k0}(\varepsilon t)} f_1[\varepsilon t, x, (-1)^i \times \\ &\times \left( 2 \int_x^{F_{k0}(\varepsilon t)} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2}] dx + \frac{1}{T_0(\varepsilon t, F_{10}, F_{20})} \sum_{i,j=1}^2 \int_0^{F_{j0}} dx \times \\ &\times \left\{ (-1)^{i+j} f_2[\varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2}] + (-1)^{j+1} \psi(\varepsilon t, F_{10}, F_{20}) \times \right. \\ &\times \int_x^{F_{j0}} dy \left( 2 \int_y^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, z) dz \right)^{-3/2} \int_y^{F_{j0}} f_1[\varepsilon t, z, (-1)^i \left( 2 \int_z^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, u) du \right)^{1/2}] dz - \\ &- (-1)^{i+j} f'_1[\varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2}] \left( 2 \int_x^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{-3/2} \times \\ &\times \int_x^{F_{j0}} Q'_{\varepsilon t}(\varepsilon t, y) dy \int_y^{F_{j0}} dz \left( 2 \int_z^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, u) du \right)^{-1/2} + (-1)^j \left( 2 \int_x^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{-1/2} \times \\ &\times f'_1[\varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2}] \times \\ &\times \int_x^{F_{j0}} f_1[\varepsilon t, y, (-1)^i \left( 2 \int_y^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, z) dz \right)^{1/2}] dy + (-1)^j Q'_{\varepsilon t}(\varepsilon t, x) \int_x^{F_{j0}} dy \times \\ &\times \left( 2 \int_y^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, z) dz \right)^{-3/2} \int_y^{F_{j0}} f_1[\varepsilon t, z, (-1)^i \left( 2 \int_z^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, u) du \right)^{1/2}] dz + \\ &\left. - (-1)^{j+1} f'_{1\varepsilon t}[\varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2}] \int_x^{F_{j0}} dy \left( 2 \int_y^{F_{j0}} Q(\varepsilon t, z) dz \right)^{-1/2} \right\}, \end{aligned}$$

начальные значения  $F_{11}(0)$ ,  $F_{21}(0)$  определяются формулой

$$\begin{aligned} F_{k1}(0) Q[0, F_{k0}(0)] &= -\text{sign } \dot{x}_0 \left[ \frac{d}{d(\varepsilon t)} \int_{x_0}^{F_{k0}(\varepsilon t)} dx \left( 2 \int_x^{F_{k0}(\varepsilon t)} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2} \right]_{t=0} - \\ &- \int_{x_0}^{F_{k0}(0)} f_1[0, x, \text{sign } \dot{x}_0 \left( 2 \int_x^{F_{k0}(0)} Q(0, y) dy \right)^{1/2}] dx. \end{aligned} \quad (10)$$

Заметим, что система (9) имеет интеграл

$$\sum_{k=1}^2 (-1)^{k+1} F_{k1} Q[\varepsilon t, F_{k0}(\varepsilon t)] = \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^2 (-1)^k \int_0^{F_{k0}(\varepsilon t)} f_1 \left[ \varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{F_{k0}(\varepsilon t)} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2} \right] dx. \quad (1)$$

С помощью (11) одна неизвестная функция может быть из (9) исключена, и поэтому система (9) всегда может быть проинтегрирована в конечном виде.

Метод работы (4) позволяет вычислить приближения любого порядка для амплитуд колебаний. Уравнения более высоких приближений также линейны и имеют структуру, аналогичную (9). Эти уравнения здесь не приводятся ввиду их сложности.

С помощью функций  $F_{k1}(\varepsilon t)$  ( $k=1, 2$ ), определенных из (9), (10) вычисляется поправка порядка  $\varepsilon$  к нулевому приближению периода (8). Поскольку уточненная формула периода колебаний, учитывающая члены порядка  $\varepsilon$ , приводилась в (4), мы ее здесь не выписываем.

§ 4. Условия применимости формул нулевого и первого приближений. Достаточные условия, при которых справедливы результаты § 2, относящиеся к нулевому приближению, совпадают с условиями теорем работы (4), и мы их здесь не повторяем. Для справедливости результатов § 3, относящихся к первому приближению, следует дополнить условия теоремы (4) следующими требованиями: 1)  $Q$  и  $f_1$  должны иметь непрерывные производные до порядка на единицу большего, чем это указано в (4); 2)  $f_2$  должна быть непрерывна вместе со своими частными производными первого порядка.

§ 5. Резюме. Изучены колеблющиеся решения уравнения (3) и выведены формулы для нулевого и первого приближений амплитуды периода.

Частным случаем (3) является квазигармоническое уравнение, в котором  $Q \equiv k^2(\varepsilon t) x$ . Для таких уравнений результаты §§ 2 и 3 совпадают с результатами метода Н. М. Крылова — Н. Н. Боголюбова (1).

Ю. А. Митропольский (2) распространил метод Крылова — Боголюбова на более широкий класс нелинейных уравнений, охватывающий (3). В (2) предполагается известным общее решение некоторого невозмущенного нелинейного уравнения специального вида в форме разложения в тригонометрический ряд Фурье, который используется для построения асимптотических приближений решения возмущенного уравнения.

В данной работе для основных характеристик колеблющегося решения уравнения (3) — амплитуды и периода — выведены формулы, выражающие эти величины непосредственно через функции  $Q$ ,  $f_1$ ,  $f_2$ , входящие в уравнение (3).

Автор пользуется случаем выразить признательность Л. С. Соловьеву за интересные дискуссии.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
15 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский, Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний, 1955. <sup>2</sup> Ю. А. Митропольский, Нестационарные процессы в нелинейных колебательных системах, 1955. <sup>3</sup> В. М. Волосов, Математический сборн., 30(72), 2 (1952); 31(73), 3 (1952); 36(78), 3 (1955); ДАН, 105, № 3 (1955). <sup>4</sup> В. М. Волосов, ДАН, 106, № 1 (1956).



М. А. ЕВГРАФОВ и А. Д. СОЛОВЬЕВ

# ОБ ОДНОМ КЛАССЕ ОБРАТИМЫХ ОПЕРАТОРОВ В КОЛЬЦЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 18 I. 1957)

Пусть  $K_m(r_i, R_i) = K_m$  кольцо аналитических функций  $m$  комплексных переменных  $z_1, z_2, \dots, z_m$ , регулярных и однозначных при  $r_i < |z_i| < R_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ , в котором задана топология понятием сходимости как равномерной сходимости при  $r_i(1 + \varepsilon) < |z_i| < R_i(1 - \varepsilon)$  для любого  $\varepsilon > 0$ . Совершенно аналогично тому, как это было сделано в (1, 2), можно показать, что если рассматривать  $K_m$  только как линейное топологическое пространство, то имеет место следующее утверждение:

Теорема 1. Пусть  $A$  — линейный оператор в  $K_m$ , определенный равенствами

$$z_1^{n_1} \dots z_m^{n_m} = z_1^{n_1} \dots z_m^{n_m} \varepsilon_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m), \quad -\infty < n_1, \dots, n_m < \infty, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m) \rightarrow 0$  при  $\max_i |n_i| \rightarrow \infty$  (в смысле топологии  $K_m$ ).

Тогда оператор  $E + \lambda A$  имеет обратный, непрерывный в  $K_m$ , для всех  $\lambda$  за исключением счетного множества собственных значений  $\lambda_n$ , не имеющих предельных точек в конечной части плоскости. При этом кратность каждого собственного значения конечна и при надлежащем (2) определении союзного оператора имеют место все альтернативы Фредгольма.

Этот результат легко допускает следующее несущественное обобщение:

Теорема 2. Пусть линейный оператор  $A_\lambda$  определен равенствами

$$\lambda z_1^{n_1} \dots z_m^{n_m} = z_1^{n_1} \dots z_m^{n_m} \varepsilon_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m; \lambda), \quad -\infty < n_1, \dots, n_m < \infty. \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m; \lambda)$  — целые аналитические функции  $\lambda$ , удовлетворяющие условиям

$$\lim_{\max_i |n_i| \rightarrow \infty} \varepsilon_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m; \lambda) = 0 \quad (3)$$

равномерно по  $\lambda$  в любом конечном круге и

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \varepsilon_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m; \lambda) = 0 \quad (4)$$

при фиксированных  $n_1, \dots, n_m$ .

Тогда оператор  $E + A_\lambda$  имеет в  $K_m$  непрерывный обратный для всех  $\lambda$  за исключением счетного множества собственных значений  $\lambda_n$ , не имеющих предельных точек в конечной части плоскости. При этом по-прежнему имеют место конечная кратность собственных значений и альтернативы Фредгольма.

Если рассматривать  $K_m$  не только как линейное топологическое пространство, но и как топологическое кольцо, то можно получить значительно более сильный результат.

Теорема 3. Пусть  $B_\lambda$  — линейный оператор в  $K_m$ , определенный равенствами

$$B_\lambda z_1^{n_1} \dots z_m^{n_m} = z_1^{n_1} \dots z_m^{n_m} h_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m; \lambda), \quad -\infty < n_1, \dots, n_m < \infty. \quad (5)$$

Здесь  $h_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m; \lambda)$  — целые аналитические функции  $\lambda$ , удовлетворяющие условиям:

$$h_{n_1, \dots, n_m} \neq 0 \text{ при } r_i(1 + \varepsilon) < |z_i| < R_i(1 - \varepsilon) \text{ для } \max_i |n_i| > n_0(\varepsilon, \lambda), \quad (6)$$

$$\lim_{\max_i |n_i| \rightarrow \infty} \frac{h_{n_1+k_1, \dots, n_m+k_m}}{h_{n_1, \dots, n_m}} = 1 \quad (7)$$

равномерно по  $\lambda$  в любом конечном круге при фиксированных  $k_1, \dots, k_m$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} h_{n_1, \dots, n_m} = 1 \quad (8)$$

при фиксированных  $n_1, \dots, n_m$ .

Тогда оператор  $B_\lambda$  имеет обратный, непрерывный в  $K_m$  для всех  $\lambda$  за исключением счетного множества  $\lambda_n$ , не имеющего предельных точек в конечной части плоскости. Конечная кратность собственных значений и альтернативы Фредгольма по-прежнему имеют место.

Для сравнения с теоремами 2 и 3 заметим, что оператор  $E + A_\lambda$ , где  $A_\lambda$  определен равенствами (2), легко представить в виде (5), положив

$$h_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m; \lambda) = 1 + \varepsilon_{n_1, \dots, n_m}(z_1, \dots, z_m; \lambda).$$

При этом из условия (3) следуют не только условия (6) и (7), но и более сильное утверждение

$$\lim_{\max_i |n_i| \rightarrow \infty} h_{n_1, \dots, n_m} = 1.$$

Теорема 3 по существу использует то обстоятельство, что  $K_m$  является не только линейным топологическим пространством, но и кольцом, и может быть перенесена (с теми или иными изменениями) на другие топологические или нормированные кольца, в которых степени конечного числа элементов образуют базис по сложению.

Доказательство не приводим из-за недостатка места. Познакомиться с основной идеей доказательства для простейшего случая можно по статье (3), обобщением результатов которой является предлагаемая заметка.

Отделение прикладной математики  
Математического института им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. А. Евграфов, Тр. Моск. матем. общ., **5**, 89 (1956). <sup>2</sup> М. А. Евграфов, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, № 2, 223 (1957). <sup>3</sup> М. А. Евграфов, А. Д. Соловьев, ДАН, **113**, № 3 (1957).



М. И. КАРГАПОЛОВ

## О ФАКТОРИЗАЦИИ П-ОТДЕЛИМЫХ ГРУПП

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 I 1957)

В работе С. А. Чунихина <sup>(1)</sup> доказана следующая теорема.  
Пусть  $m > 1$  — наибольший П-силовский делитель порядка  $g$  конечной П-отделимой группы  $\mathfrak{G}$  и пусть  $m = p_1^{\alpha_1} \cdot p_2^{\alpha_2} \cdots p_k^{\alpha_k}$ , где  $p_1, p_2, \dots, p_k$  — все различные простые делители числа  $m$ . Тогда группу можно представить в виде произведения.

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{F}_1 \cdot \mathfrak{F}_2 \cdots \mathfrak{F}_k, \quad (1)$$

где  $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots, \mathfrak{F}_k$  — некоторые подгруппы  $\mathfrak{G}$ , имеющие наибольшими П-силовскими делителями своих порядков, соответственно, числа  $p_1^{\alpha_1}, p_2^{\alpha_2}, \dots, p_k^{\alpha_k}$ .

Там же поставлен вопрос о возможности выбора попарно перестановочных сомножителей произведения (1). В настоящей заметке этот вопрос решается положительно (см. теорему 1) и уточненная таким образом теорема С. А. Чунихина переносится на некоторый класс бесконечных групп. Определение. Подгруппу  $\mathfrak{H}$  группы  $\mathfrak{G}$  будем называть П-замкнутой или замкнутой относительно множества простых чисел  $\Pi$ , если каждая силовская  $p$ -подгруппа,  $p \in \Pi$ , подгруппы  $\mathfrak{H}$  является силовской в группе  $\mathfrak{G}$ . В частности, если  $\Pi$  совпадает с множеством  $\Pi(\mathfrak{H})$  простых делителей порядков элементов подгруппы  $\mathfrak{H}$ , то такую будем называть замкнутой в группе  $\mathfrak{G}$ .

Совокупность попарно перестановочных подгрупп  $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots, \mathfrak{F}_n, \dots$  конечной группы  $\mathfrak{G}$  назовем отделимой относительно множества простых чисел  $\Pi$  или П-отделимой базой группы  $\mathfrak{G}$ , если выполняются следующие условия: 1)  $\mathfrak{G} = \{\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots, \mathfrak{F}_n, \dots\}$ ; подгруппа  $\mathfrak{F}_n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , замкнута относительно множества  $\Pi \cap \Pi(\mathfrak{F}_n)$ ; 2) если  $\Pi \cap \Pi(\mathfrak{G}) = \{p_1, p_2, \dots, p_n, \dots\}$ , то  $\Pi \cap \Pi(\mathfrak{F}_n) = \{p_n\}$  и  $\Pi \cap \Pi(\mathfrak{F}_i) \neq \Pi \cap \Pi(\mathfrak{F}_j)$  при  $i \neq j$ .

Теорема 1. Конечная П-отделимая группа обладает по крайней мере одной П-отделимой базой.

Доказательство. Допустим, что теорема справедлива не для всех конечных П-отделимых групп. Среди всех конечных П-отделимых групп, для которых не имеет места теорема, выберем какую-нибудь наименьшего порядка  $g$ . Обозначим через  $\mathfrak{N} = \mathfrak{F}'_1 \times \mathfrak{F}'_2 \times \dots \times \mathfrak{F}'_k$  максимальную специальную инвариантную П-подгруппу группы  $\mathfrak{G}$ , где  $\mathfrak{F}_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$ , — силовская  $p_i$ -подгруппа группы  $\mathfrak{N}$ ,  $p_i \in \Pi \cap \Pi(\mathfrak{G}) = \{p_1, p_2, \dots, p_k\}$ , а через  $\mathfrak{N}_1/\mathfrak{N}$  — некоторый минимальный нормальный фактор-группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{N}$ .

Возможны следующие два случая.

1. Порядок фактора  $\mathfrak{N}_1/\mathfrak{N}$  не делится ни на одно простое число из множества  $\Pi$ . Тогда, в силу известной теоремы Шура, в  $\mathfrak{N}_1$  существует подгруппа  $\mathfrak{M}$  порядка, равного порядку фактора  $\mathfrak{N}_1/\mathfrak{N}$ , причем все под-

группы нормального делителя  $\mathcal{N}_1$  такого порядка сопряжены между собой. Следовательно, индекс нормализатора  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{N}_1}$  в нормальном делителе  $\mathcal{N}_1$  равен индексу нормализатора  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}$  в группе  $\mathcal{G}$ . Если индекс  $s = [\mathcal{G} : \mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}]$  нормализатора  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}$  в группе  $\mathcal{G}$  не равен 1, то порядок нормализатора  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}$  меньше  $g$ , и, значит, в силу индуктивного предположения, группа  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}$  обладает по крайней мере одной  $\Pi$ -отделимой базой  $\mathbb{F}_1'', \mathbb{F}_2'', \dots, \mathbb{F}_k''$ .

Положив  $\mathbb{F}_i = \mathbb{F}_i' \cdot \mathbb{F}_i''$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$ , получим  $\Pi$ -отделимую базу группы  $\mathcal{G}$   $\mathbb{F}_1, \mathbb{F}_2, \dots, \mathbb{F}_k$ .

В самом деле, перестановочность подгрупп  $\mathbb{F}_i$  и  $\mathbb{F}_j$  следует из перестановочности между собой подгруппы  $\mathbb{F}_i', \mathbb{F}_i'', \mathbb{F}_j', \mathbb{F}_j''$ . Так как порядок произведения  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}} \cdot \mathcal{N}_1$  равен произведению порядков подгрупп  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}$  и  $\mathcal{N}_1$ , равных, соответственно,  $g/s$  и  $n$ , деленному на порядок  $n/s$  пересечения  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}} \cap \mathcal{N}_1 = \mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{N}_1}$ , т. е. равен  $g$ , то имеем равенство  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}} \cdot \mathcal{N}_1 = \mathcal{G}$ . Отсюда получаем  $\mathcal{G} = \{\mathbb{F}_1, \mathbb{F}_2, \dots, \mathbb{F}_k\}$ .

Так как  $\mathbb{F}_i'$  — инвариантная в группе  $\mathcal{G}$   $p_i$ -подгруппа и порядок  $\mathbb{F}_i''$  может делиться лишь на одно простое число  $p_i$  из множества  $\Pi$ , порядок подгруппы  $\mathbb{F}_i = \mathbb{F}_i' \cdot \mathbb{F}_i''$  может делиться только на одно простое число  $p_i$  из множества  $\Pi$ , и, значит,  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{F}_i) = \{p_i\}$ . Отсюда так же следует замкнутость подгрупп  $\mathbb{F}_i$  относительно  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{F}_i)$ . Таким образом, группа  $\mathcal{G}$  обладает  $\Pi$ -отделимой базой  $\mathbb{F}_1, \mathbb{F}_2, \dots, \mathbb{F}_k$ , что противоречит предположению относительно этой группы.

Если теперь  $[\mathcal{G} : \mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}] = 1$ , то подгруппа  $\mathcal{U}$  является нормальным делителем группы  $\mathcal{G}$ . Порядок фактор-группы  $\mathcal{G}/\mathcal{U}$  меньше  $g$ , и, значит, ввиду индуктивного предположения, фактор-группа  $\mathcal{G}/\mathcal{U}$  обладает  $\Pi$ -отделимой базой  $\mathbb{F}_1/\mathcal{U}, \mathbb{F}_2/\mathcal{U}, \dots, \mathbb{F}_k/\mathcal{U}$ .

Так как, очевидно,  $\mathbb{F}_i \cdot \mathbb{F}_j = \mathbb{F}_j \cdot \mathbb{F}_i$ ,  $\mathcal{G} = \mathbb{F}_1 \cdot \mathbb{F}_2 \cdot \dots \cdot \mathbb{F}_k$  и подгруппа  $\mathbb{F}_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$ , замкнута относительно  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{F}_i)$ , причем  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{F}_i) = \{p_i\}$ , то совокупность подгрупп  $\mathbb{F}_1, \mathbb{F}_2, \dots, \mathbb{F}_k$  образует  $\Pi$ -отделимую базу группы  $\mathcal{G}$ , что противоречит предположению об этой группе.

2. Порядок фактора  $\mathcal{N}_1/\mathcal{N}$  делится на некоторое простое число множества  $\Pi$ , например на  $p_1$ . Так как фактор  $\mathcal{N}_1/\mathcal{N}$  не имеет истинных характеристических подгрупп и, значит, разлагается в прямое произведение изоморфных между собой простых групп, то из  $\Pi$ -отделимости группы  $\mathcal{G}$  следует взаимная простота порядков группы  $\mathbb{F}_2 \times \mathbb{F}_3 \times \dots \times \mathbb{F}_k$  и  $\mathcal{N}_1/\mathbb{F}_2 \times \mathbb{F}_3 \times \dots \times \mathbb{F}_k$ .

Ввиду теоремы Шура отсюда вытекает, что в  $\mathcal{N}_1$  существует подгруппа  $\mathcal{U}$  порядка, равного порядку группы  $\mathcal{N}_1/\mathbb{F}_2 \times \mathbb{F}_3 \times \dots \times \mathbb{F}_k$ , причем все подгруппы группы  $\mathcal{N}_1$  такого порядка сопряжены между собой. Если  $[\mathcal{G} : \mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}] \neq 1$ , то порядок  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}$  меньше  $g$ , и, следовательно, в силу индуктивного предположения, нормализатор  $\mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}$  обладает  $\Pi$ -отделимой базой  $\mathbb{F}_1'', \mathbb{F}_2'', \dots, \mathbb{F}_k''$ .

Как и в случае 1, из предположения  $[\mathcal{G} : \mathcal{N}(\mathcal{U})_{\mathcal{G}}] \neq 1$  вытекает, что совокупность подгрупп  $\mathbb{F}_1, \mathbb{F}_2, \dots, \mathbb{F}_k$ , где  $\mathbb{F}_i = \mathbb{F}_i' \cdot \mathbb{F}_i''$ ,  $i = 1, 2, \dots$  образует  $\Pi$ -отделимую базу группы  $\mathcal{G}$ , что противоречит допущению относительно этой группы.

Допустим теперь, что  $\mathcal{U}$  является нормальным делителем группы  $\mathcal{N}_1$ . В этом случае  $\mathcal{U}$  не может быть  $p_1$ -подгруппой, так как это противоречило бы максимальной специального нормального делителя  $\mathcal{N}$ . Более того, по этой же причине силовская  $p_1$ -подгруппа  $\mathcal{B}$  нормального делителя  $\mathcal{N}$  не может быть инвариантной. Следовательно, порядок нормализатора  $\mathcal{N}(\mathcal{B})_{\mathcal{G}}$  меньше  $g$  и, значит, ввиду индуктивного предположения подгруппа  $\mathcal{N}(\mathcal{B})_{\mathcal{G}}$  обладает  $\Pi$ -отделимой базой  $\mathbb{F}_1'', \mathbb{F}_2'', \dots, \mathbb{F}_k''$ .



Положив  $\mathbb{F}_1 = \mathbb{F}_1'' \cdot \mathbb{A}$ , легко показать, что совокупность подгрупп  $\mathbb{F}_1, \mathbb{F}_2, \dots, \mathbb{F}_k$  образует  $\Pi$ -отделимую базу группы  $\mathbb{G}$ .

В самом деле, перестановочность подгрупп  $\mathbb{F}_i$  и  $\mathbb{F}_j$  очевидна, а соотношение  $\mathbb{G} = \mathbb{F}_1 \cdot \mathbb{F}_2 \cdot \dots \cdot \mathbb{F}_k$  следует из равенства  $\mathbb{G} = \mathbb{A} \cdot \mathbb{N}(\mathbb{B})_{\mathbb{G}}$ . В силу равенства индексов  $[\mathbb{G} : \mathbb{N}(\mathbb{B})_{\mathbb{G}}] = [\mathbb{A} : \mathbb{N}(\mathbb{B})_{\mathbb{A}}]$  порядок  $\mathbb{N}(\mathbb{B})_{\mathbb{G}}$  делится на число  $p_1^{\alpha_1} \cdot p_2^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot p_k^{\alpha_k}$ , где  $\alpha_i$  — наивысшая степень, в которой простое число  $p_i$  входит в  $g$ . Отсюда вытекает замкнутость подгрупп  $\mathbb{F}_1'', \mathbb{F}_2'', \dots, \mathbb{F}_k''$  в группе  $\mathbb{G}$  относительно соответствующих множеств  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{F}_1'')$ ,  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{F}_2'')$ ,  $\dots$ ,  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{F}_k'')$ , и, следовательно (так как  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{A}) = \{p_i\}$ ), замкнутость подгрупп  $\mathbb{F}_1, \mathbb{F}_2, \dots, \mathbb{F}_k$  относительно множеств  $\Pi \cap \Pi(\mathbb{F}_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$ . Снова получено противоречие допущению относительно группы  $\mathbb{G}$ . Теорема 1 доказана.

**Теорема 2.** *Локально  $\Pi$ -отделимая группа  $\mathbb{G}$ , т. е. локально конечная группа, каждая конечная подгруппа которой  $\Pi$ -отделима, обладающая нормальным рядом с конечными факторами и удовлетворяющая условию минимальности для подгрупп, обладает по крайней мере одной  $\Pi$ -отделимой базой.*

**Доказательство.** Так как группа  $\mathbb{G}$  является конечным расширением максимального полного нормального делителя  $\mathbb{A}$  (см. 2, теорема 2), то можно представить в виде произведения  $\mathbb{G} = \mathbb{A} \cdot \mathbb{B}$ , где  $\mathbb{B}$  — некоторая конечная подгруппа. В силу теоремы 1 конечная группа  $\mathbb{B}$  обладает  $\Pi$ -отделимой базой  $\mathbb{F}_1', \mathbb{F}_2', \dots, \mathbb{F}_k'$ , причем если простое число  $p_i \in \Pi \cap \Pi(\mathbb{G}) = \{p_1, p_2, \dots, p_k\}$  не делит порядка группы  $\mathbb{B}$ , то подгруппа  $\mathbb{F}_i'$  совпадает с единичной.

Обозначим далее через  $\mathbb{F}_1'', \mathbb{F}_2'', \dots, \mathbb{F}_{k-1}''$ , соответственно, силовские  $\Pi'$ -подгруппы,  $i = 1, 2, \dots, k-1$ , группы  $\mathbb{A}$ , а через  $\mathbb{F}_k''$  — силовскую  $\Pi'$ -подгруппу этой группы, где  $\Pi'$  — множество простых делителей порядков элементов группы  $\mathbb{A}$ , отличных от чисел  $p_1, p_2, \dots, p_{k-1}$ . Из коммутативности группы  $\mathbb{A}$  следует, что совокупность подгрупп  $\mathbb{F}_1'', \mathbb{F}_2'', \dots, \mathbb{F}_k''$  образует ее  $\Pi$ -отделимую базу. Но тогда, положив  $\mathbb{F}_i = \mathbb{F}_i' \cdot \mathbb{F}_i''$ , получим, как легко доказать,  $\Pi$ -отделимую базу группы  $\mathbb{G}$   $\mathbb{F}_1, \mathbb{F}_2, \dots, \mathbb{F}_k$ .

Теорема 2 доказана.

Отметим, что частным случаем теоремы 2 является теорема 3 работы (3).

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность проф. И. С. Черникову за указания.

Молотовский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
4 VI 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. А. Чунин, ДАН, 95, № 4 (1954). <sup>2</sup> Б. И. Плоткин, ДАН, 107, № 5, 48 (1956). <sup>3</sup> П. А. Гольберг, Матем. сборн., 32 (74), 465 (1953)

П. П. КОРОВКИН

# О ПСРЯДКЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ФУНКЦИЙ ЛИНЕЙНЫМИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ОПЕРАТОРАМИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 10 I 1957)

Пусть  $\mathcal{L}_n(f; x)$  — линейный положительный оператор, значение которого для любой непрерывной функции есть алгебраический или тригонометрический полином порядка не выше  $n$ . Положим

$$\Delta_n = \mathcal{L}_n(f; x) - f(x). \quad (1)$$

Е. В. Вороновская<sup>(1)</sup>, изучая порядок приближения функций полиномами С. Н. Бернштейна, установила, что порядок малости величины  $\Delta_n$  в этом случае, вообще говоря, не выше  $1/n$ , и доказала равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n \Delta_n = \frac{1}{2} x(1-x) f''(x). \quad (2)$$

В этой заметке будет показано, что медленный порядок стремления к нулю величины  $\Delta_n$  имеет место для всех линейных и положительных полиномиальных операторов. Кроме того, будет установлен аналог результата (2) для произвольных последовательностей положительных операторов.

**Теорема 1.** Если  $\{\mathcal{L}_n(f, x)\}$  — последовательность линейных положительных операторов таких, что значение оператора  $\mathcal{L}_n(f; x)$  для любой непрерывной на отрезке  $-1 \leq x \leq 1$  функции есть алгебраический полином порядка не выше  $n$ , то по крайней мере одна из последовательностей

$$\{n^2 \|\mathcal{L}_n(1; x) - 1\|\}, \quad \{n^2 \|\mathcal{L}_n(t; x) - x\|\}, \quad \{n^2 \|\mathcal{L}_n(t^2; x) - x^2\|\}$$

не стремится к нулю.

**Доказательство.** Имеем

$$\begin{aligned} & |\mathcal{L}_n(|t|; x) - |x|| \leq \\ & \leq |\mathcal{L}_n(|t|; x) - |x| \mathcal{L}_n(1; x)| + |x| |\mathcal{L}_n(1; x) - 1| \leq \\ & \leq |\mathcal{L}_n(|t| - |x|; x)| + |\mathcal{L}_n(1; x) - 1|. \end{aligned} \quad (3)$$

Пользуясь свойствами линейных положительных операторов (монотонность и неравенство Коши — Буняковского), получим

$$\begin{aligned} & |\mathcal{L}_n(|t| - |x|; x)| \leq \mathcal{L}_n(|t - x|; x) \leq \\ & \leq \sqrt{\mathcal{L}_n\{(t - x)^2; x\} \mathcal{L}_n(1, x)} = \\ & = \sqrt{\mathcal{L}_n(t^2; x) - x^2 - 2x \{\mathcal{L}_n(t; x) - x\} + x^2 \{\mathcal{L}_n(1; x) - 1\}} \sqrt{\mathcal{L}_n(1; x)} \end{aligned} \quad (4)$$

Поскольку  $\mathcal{L}_n(f; x)$  — полиномиальный оператор, то

$$E_n(|x|) \leq \|\mathcal{L}_n(|t|; x) - |x|\|. \quad (5)$$



Из (3), (4) и (5) получаем

$$nE_n(|x|) \leq n^2 \|\mathcal{L}_n(1; x) - 1\| + \quad (6)$$

$$+ \sqrt{\|\mathcal{L}_n(1; x)\|} \sqrt{n^2(\|\mathcal{L}_n(t^2; x) - x^2\| + 2\|\mathcal{L}_n(t; x) - x\| + \|\mathcal{L}_n(1; x) - 1\|)}.$$

Если бы теорема не имела места, то правая часть последнего неравенства стремилась бы к нулю. Но это невозможно, так как  $nE_n(|x|)$  стремится к нулю.

Из доказанной теоремы следует, что порядок приближения функций линейными положительными и полиномиальными операторами не выше  $1/n^2$  даже для аналитических функций. Подсбное утверждение легко переносится и на тригонометрический случай. В дальнейшем будут указаны последовательности линейных положительных и полиномиальных операторов, порядок приближения которых  $1/n^2$  имеет место для любой дважды дифференцируемой функции,  $\|f''(x)\| < \infty$ .

**Теорема 2.** Пусть  $\varphi_n(x)$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , — неубывающие на отрезке  $a \leq x \leq b$  функции и

$$\Phi_n(f) = \int_a^b f(x) d\varphi_n(x).$$

Пусть  $\psi(x)$  — непрерывная на этом отрезке функция,

$$\psi(c) = 0, \quad \psi(x) > 0, \quad x \neq c, \quad a \leq x \leq b.$$

Для того чтобы из равенства

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{\psi(x)} = A < \infty \quad (7)$$

$f(x)$  — любая функция, для которой последний предел существует, следовало равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\Phi_n(f)}{\Phi_n(\psi)} = A, \quad (8)$$

необходимо и достаточно, чтобы для всякого  $\delta > 0$  было справедливо равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\alpha_n(\delta)}{\Phi_n(\psi)} = 0, \quad (9)$$

где

$$\alpha_n(\delta) = \int_{|x-c| \geq \delta} d\varphi_n(x). \quad (10)$$

**Доказательство.** Положив  $f(x) = \psi^2(x)$ , получим

$$\Phi_n(f) = \int_a^b f(x) d\varphi_n(x) \geq \int_{|x-c| \geq \delta} f(x) d\varphi_n(x) \geq m\alpha_n(\delta),$$

где  $m$  — наименьшее значение функции  $f(x)$  на множестве  $|x - c| \geq \delta$ . Следовательно,

$$\frac{\Phi_n(f)}{\Phi_n(\psi)} \geq m \frac{\alpha_n(\delta)}{\Phi_n(\psi)}. \quad (11)$$

Если (9) не имеет места для некоторого  $\delta > 0$ , то правая, и, следовательно, левая части последнего неравенства не стремятся к нулю, хотя

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{\psi(x)} = \lim_{x \rightarrow c} \psi(x) = 0.$$

Для доказательства достаточности условий теоремы заметим, что (7) следует неравенство

$$|f(x) - A\psi(x)| < \varepsilon \psi(x), \quad |x - c| < \delta.$$

Теперь имеем

$$\begin{aligned} \Phi_n(f) - A\Phi_n(\psi) &= \int_a^b \{f(x) - A\psi(x)\} d\varphi_n(x) = \\ &= \int_{|x-c| \leq \delta} \{f(x) - A\psi(x)\} d\varphi_n(x) + \int_{|x-c| > \delta} \{f(x) - A\psi(x)\} d\varphi_n(x). \end{aligned}$$

Но

$$\begin{aligned} \int_{|x-c| \geq \delta} |f(x) - A\psi(x)| d\varphi_n(x) &\leq M\alpha_n(\delta), \quad M = \|f(x) - A\psi(x)\|, \\ \int_{|x-c| \leq \delta} |f(x) - A\psi(x)| d\varphi_n(x) &< \varepsilon \int_{|x-c| \leq \delta} \psi(x) d\varphi_n(x) \leq \varepsilon \Phi_n(\psi). \end{aligned}$$

Следовательно,

$$|\Phi_n(f) - A\Phi_n(\psi)| < \varepsilon \Phi_n(\psi) + M\alpha_n(\delta).$$

Из этого неравенства, (9) и произвольности  $\varepsilon > 0$  следует теорема. Чтобы из этой теоремы получить теорему Вороновской, нужно заметить, что

$$B_n(1; x) = 1, \quad B_n\{(t-x); x\} = 0, \quad B_n\{(t-x)^2; x\} = \frac{x(1-x)}{n},$$

$$\alpha_n(\delta) = \sum_{|k| \geq n-x} C_n^k x^k (1-x)^{n-k} = o\left(\frac{1}{n}\right).$$

Так как  $\alpha_n(\delta) = o(B_n\{(t-x)^2; x\})$ ,  $0 < x < 1$ , то по теореме 2 равенства

$$\lim_{t \rightarrow x} \frac{f(t) - f(x) - (t-x)f'(x)}{(t-x)^2} = \frac{1}{2} f''(x)$$

следует равенство

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{B_n(f; x) - f(x)B_n(1; x) - f'(x)B_n(t-x; x)}{B_n\{(t-x)^2; x\}} &= \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{B_n(f; x) - f(x)}{\frac{x(1-x)}{n}} = \frac{1}{2} f''(x), \end{aligned}$$

т. е. теорема Вороновской.

Применим еще теорему 2 к операторам Джексона

$$D_n(f; x) = \frac{3}{2n(2n^2+1)} \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(t+x) \left( \frac{\sin(nt/2)}{\sin(t/2)} \right)^4 dt.$$

Имеем

$$\alpha_n(\delta) = \frac{3}{2n(2n^2+1)} \frac{1}{\pi} \left\{ \int_{-\pi}^{-\delta} + \int_{\delta}^{\pi} \left( \frac{\sin(nt/2)}{\sin(t/2)} \right)^4 dt \right\} = O\left(\frac{1}{n^3}\right).$$



С другой стороны,

$$D_n\left(\sin^2 \frac{t-x}{2}; x\right) = \frac{3}{2n(2n^2+1)} \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos nt\right) \frac{\sin^2 \frac{(nt-x)/2}{2}}{\sin^2 \frac{(t-x)/2}{2}} dt = \\ = \frac{3}{2(2n^2+1)} = O\left(\frac{1}{n^2}\right).$$

Применяя теорему 2, из равенства

$$\lim_{t \rightarrow x} \frac{f(t) - f(x) - f'(x) \sin(t-x)}{\sin^2 \frac{t-x}{2}} = 2f''(x)$$

получим

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n(f; x) - f(x)}{D_n\left(\sin^2 \frac{t-x}{2}; x\right)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{4}{3} n^2 \{D_n(f; x) - f(x)\} = 2f''(x).$$

Следовательно,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 4n^2 (D_n(f; x) - f(x)) = 6f''(x).$$

Нетрудно было бы показать, что последнее соотношение выполняется равномерно для всех  $x$ , если периодическая функция  $f(x)$  имеет непрерывную вторую производную. Поскольку линейный и положительный оператор  $L_n(f, x)$  есть тригонометрический полином порядка не выше  $2n$ , доказано и замечание к теореме 1 о существовании операторов, реализующих порядок приближения  $1/n^2$  для хороших функций.

Московский городской  
педагогический институт им. В. П. Потемкина

Поступило  
16 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. В. Вороновская, ДАН, А, 79 (1932).

С. Г. КРЕЙН

## О КЛАССАХ КОРРЕКТНОСТИ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ГРАНИЧНЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 19 XII 1956)

В настоящей заметке мы изучаем вопрос о корректности некоторых граничных задач для уравнений в частных производных. Рассматриваются уравнения типа уравнения обратной теплопроводности, а также некоторые уравнения эллиптического типа. Устанавливается, что исследуемые граничные задачи корректны в классе решений, равномерно ограниченных в метрике некоторого гильбертова пространства. Теоремы о корректности задачи Коши в классах решений, ограниченных в некотором смысле, для других уравнений рассматривались Карлеманом <sup>(1)</sup>, М. М. Лаврентьевым <sup>(2)</sup>, Е. М. Ландисом <sup>(3)</sup>, Джоном <sup>(4)</sup>\*. Соответствующие уравнения в частных производных мы трактуем как обыкновенные дифференциальные уравнения в гильбертовом пространстве, что позволяет решить вопрос о корректности элементарными средствами.

1. Пусть  $H$  — гильбертово пространство;  $A(t)$  при каждом  $t$  из сегмента  $[0, T]$  — неограниченный оператор, действующий в этом пространстве. Область определения оператора  $A(t)$  обозначим через  $D(A(t))$ .

Будем рассматривать решения дифференциального уравнения

$$dx/dt + A(t)x = 0$$

при начальных условиях

$$x(0) = x_0.$$

При этом под решением уравнения (1) мы понимаем функцию  $x(t)$  с заданными значениями в  $H$ , сильно непрерывную на сегменте  $[0, T]$ , имеющую сильную производную во всех внутренних точках этого сегмента, удовлетворяющую уравнению (1). Из последнего следует, что  $x(t) \in D(A(t))$  при  $0 < t < T$ .

Определение. Будем говорить, что задача (1) — (2) корректна на сегменте  $[0, T]$  в классе функций  $\mathcal{M}$ , если для каждого  $\varepsilon > 0$  и  $t \in [0, T]$  найдется  $\delta = \delta(\varepsilon, t)$  такое, что для всякого решения  $x(t)$  уравнения (1), принадлежащего классу  $\mathcal{M}$ , из неравенства

$$\|x(0)\| \leq \delta$$

следует неравенство

$$\|x(t)\| \leq \varepsilon.$$

Доказательство теорем о корректности задачи (1) — (2) основано следующей основной теореме.

\* Внимание автора к этим вопросам привлек доклад И. М. Гельфанда на Всесоюзном совещании по функциональному анализу и его приложениям ((7), стр. 8—9).

Теорема 1. Пусть  $A(t)$  — самосопряженный оператор, область определения которого  $D(A)$  не зависит от  $t$ , и пусть на области определения существует сильная производная  $dA/dt$ , причем имеет место неравенство

$$\left(\frac{dA}{dt}x, x\right) \leq k(Ax, x) \quad (x \in D(A), t \in (0, T)). \quad (5)$$

Тогда для всякого решения уравнения (1) справедливо неравенство

$$\|x(t)\| \leq \|x(0)\|^{1-\alpha(t)} \|x(T)\|^{\alpha(t)}, \quad (6)$$

$$\alpha(t) = (e^{kt} - 1) / (e^{kT} - 1).$$

Доказательство. Рассмотрим функцию

$$\varphi(t) = \ln(x(t), x(t)). \quad (7)$$

Простым вычислением получим

$$\frac{d\varphi}{dt} = -2 \frac{(Ax, x)}{(x, x)}, \quad \frac{d^2\varphi}{dt^2} = -2 \frac{\left[\left(\frac{dA}{dt}x, x\right) - 2(Ax, Ax)\right](x, x) + 2(Ax, x)^2}{(x, x)^2}.$$

В силу неравенства Буняковского — Шварца  $(Ax, x)^2 \leq (Ax, Ax)(x, x)$ , поэтому

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} \geq -2 \frac{\left(\frac{dA}{dt}x, x\right)}{(x, x)} \geq -2k \frac{(Ax, x)}{(x, x)} = k \frac{d\varphi}{dt}. \quad (8)$$

Неравенство (8) можно переписать в виде

$$e^{-kt} \frac{d}{dt} \left( e^{-kt} \frac{d\varphi}{dt} \right) \geq 0. \quad (9)$$

Если сделать замену  $r = (e^{kt} - 1)/k$ ,  $R = (e^{kT} - 1)/k$  и  $\varphi(t) = \psi(r)$ , то неравенства (9) будет следовать, что функция  $\psi(r)$  выпукла. Тогда

$$\psi(r) \leq \left(1 - \frac{r}{R}\right) \psi(0) + \frac{r}{R} \psi(R). \quad (10)$$

Вращаясь к переменному  $t$  и функции  $\varphi(t)$  и пользуясь (7), мы из (10) получим (6). Теорема доказана.

Замечание 1. В случае, когда оператор  $A$  постоянен в (5), можно взять  $k = 0$ , и неравенство (6) примет вид

$$\|x(t)\| \leq \|x(0)\|^{1-t/T} \|x(T)\|^{t/T}.$$

Функция  $\ln(x, x)$  при этом является выпуклой. Этот факт был известен того случая, когда решение имеет вид  $x(t) = e^{At}x(0)$ , где  $e^{At}$  — полугруппа самосопряженных операторов (5).

Замечание 2. Неравенство (6) остается справедливым и в том случае, когда  $A(t)$  — нормальный оператор ( $AA^* = A^*A$ ). При этом условие (5) следует заменить условием

$$\operatorname{Re} \left( \frac{dA}{dt}x, x \right) \leq k \operatorname{Re}(Ax, x). \quad (11)$$

Теорема 2. Если в дифференциальном уравнении (1) оператор  $A(t)$  ( $0 \leq t \leq T$ ) является нормальным оператором, удовлетворяющим условию (11), то задача (1) — (2) корректна на сегменте  $[0, T]$  в классе  $\mathcal{M}$  функций, равномерно ограниченных на  $[0, T]$ .



Действительно, пусть все функции класса  $\mathcal{M}$  ограничены на  $[0, T]$  константой  $M$ . Если решение  $x(t) \in \mathcal{M}$ , то  $\|x(t)\| \leq M$ . Тогда из (1) следует  $\|x(t)\| \leq \|x(0)\|^{1-\alpha(t)} M^{\alpha(t)}$ . Выбирая  $\|x(0)\| \leq \delta = \left(\frac{\varepsilon}{M^{\alpha(t)}}\right)^{\frac{1}{1-\alpha(t)}}$

получим  $\|x(t)\| \leq \varepsilon$ . Теорема доказана.

2. Рассмотрим теперь дифференциальное уравнение

$$d^2x/dt^2 - Ax = 0,$$

где  $A$  — постоянный неограниченный нормальный оператор, спектр которого не содержит и не окружает точку нуль. Начальные условия будем задавать в виде

$$x(0) = x_0, \quad x'(0) = x'_0.$$

Для оператора  $A$  всегда можно найти нормальный оператор  $B$  такой, что  $B^2 = A$ . При этом будет существовать ограниченный обратный оператор  $B^{-1}$ . Если теперь ввести обозначение  $y = B^{-1}dx/dt$ , то уравнение (1) заменится системой

$$dx/dt - By = 0, \quad dy/dt - Bx = 0.$$

Из этой системы видно, что функции  $x - y$  и  $x + y$  удовлетворяют уравнениям вида (1) с операторами  $B$  и  $-B$ , и, следовательно, для них справедливы неравенства вида (6). Объединяя их, получим

$$\begin{aligned} \|x(t)\| \leq \frac{1}{2} \{ & \|x(0) + B^{-1}x'(0)\|^{1-\alpha(t)} \cdot \|x(T) + B^{-1}x'(T)\|^{\alpha(t)} + \\ & + \|x(0) - B^{-1}x'(0)\|^{1-\alpha(t)} \cdot \|x(T) - B^{-1}x'(T)\|^{\alpha(t)} \}. \end{aligned}$$

Отсюда следует:

**Теорема 3.** Если  $A$  — постоянный нормальный оператор, спектр которого не содержит и не окружает точку нуль, то задача (1) — корректна в классе  $\mathcal{M}$  функций с равномерно ограниченными производными по  $t$  на сегменте  $[0, T]$ .

Теорема 3 следует из неравенства (14) так же, как теорема 2 из неравенства (6).

**Замечание 3.** Из корректности задач (1) — (2) и (12) — (13) следует единственность их решений.

3. Приведем примеры на применение теорем 2 и 3.

1) Пусть  $G$  —  $n$ -мерная область. Обозначим через  $L_2(G)$  пространство всех функций, суммируемых с квадратом по области  $G$  с нормой  $\|u\|^2 = \int_G |u|^2 dx$ . Пусть  $\Lambda$  — дифференциальный оператор  $2m$ -го порядка, являющийся самосопряженным при некоторых однородных граничных условиях

$$\Gamma_1(u) = 0, \dots, \Gamma_{m-1}(u) = 0.$$

Пусть  $\hat{G}$  — цилиндрическая область  $G \times (0, T)$  в  $(n+1)$ -мерном пространстве. В этой области рассмотрим следующую задачу. Требуется найти решение  $u(t, x)$  уравнения

$$\partial u / \partial t + \Lambda u = 0,$$

удовлетворяющее при всех  $t > 0$  граничным условиям (15) и при  $t = 0$  начальному условию

$$u(0, x) = f(x).$$

\* Здесь и в дальнейшем  $x$  —  $n$ -мерный вектор,  $dx$  — элемент объема.

Из теоремы 2 следует, что поставленная задача корректна в классе равномерно по  $t$  ограниченных в метрике  $L_2(G)$  решений. Неравенство (6) в этом случае принимает вид

$$\int_G \dots \int |u(t, x)|^2 dx \leq \left[ \int_G \dots \int |u(0, x)|^2 dx \right]^{1-t/T} \left[ \int_G \dots \int |u(T, x)|^2 dx \right]^{t/T}.$$

Подчеркнем, что в наших рассмотрениях тип оператора  $\Delta$  не играет никакой роли.

2) Рассмотрим уравнение

$$\partial^2 u / \partial t^2 + \Delta u = 0.$$

Исканья ищутся в  $\hat{G}$  решения, удовлетворяющие, кроме условий (15) (16), еще условию  $\frac{\partial u}{\partial t}(0, x) = f_1(x)$ .

Из теоремы следует, что так поставленная задача корректна в классе решений с равномерно по  $t$  ограниченной в метрике  $L_2(G)$  производной  $\partial u / \partial t$ , если спектр оператора  $\Delta$  не содержит точки нуля.

3) Рассмотрим уравнение с самосопряженным оператором второго порядка с коэффициентами, зависящими от  $t$ :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_j} a_{ij}(t, x) \frac{\partial u}{\partial x_i} = 0. \quad (17)$$

Уравнение решается при граничном условии

$$u = 0 \quad (18)$$

на границе области и при начальном условии  $u(0, x) = f(x)$ .

Пусть коэффициенты  $a_{ij}(t, x)$  непрерывны в замкнутой области и имеют непрерывные частные производные по  $t$ . Пусть, наконец, при всех  $(t, x)$  из  $\hat{G}$  и любых вещественных числах  $\xi_1, \dots, \xi_n$  имеет место

$$\sum \frac{\partial a_{ij}(t, x)}{\partial t} \xi_i \xi_j \geq k \sum a_{ij}(t, x) \xi_i \xi_j, \quad (19)$$

где  $k$  — некоторое вещественное число.

При этих условиях рассматриваемая граничная задача корректна в классе решений, равномерно по  $t$  ограниченных в  $L_2(G)$ .

Заметим, что неравенство (19) выполнено при некотором  $k$ , если: а) форма  $\sum a_{ij} \xi_i \xi_j$  сохраняет постоянный знак при всех  $(t, x)$  из замкнутой области  $\hat{G}$ ;

б) если форма  $\sum \frac{\partial a_{ij}}{\partial t} \xi_i \xi_j$  неотрицательна при всех  $(t, x)$ ; в) если форма  $\sum a_{ij} \xi_i \xi_j$  знакоопределена при всех  $(t, x)$  за исключением  $t = 0$ , а ее производная по  $t$  положительна при  $t = 0$  и всех  $x$ .

В заключение статьи отметим, что все доказательства могут быть проведены в рамках классической теории.

Поступило  
18 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. Carleman, Ark. f. Mat., Astr. och Fys., **26B**, 17 (1939) <sup>2</sup> М. М. Лаврентьев, 3-го Всесоюз. матем. съезда, **2**, 1956, стр. 118. <sup>3</sup> Е. М. Ландис, Тр. 3-го Всесоюз. матем. съезда, **2**, 1956, стр. 57. <sup>4</sup> F. John, Comm. Pure and Appl. Math., **8**, (1955). <sup>5</sup> Э. Хилл, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1950. <sup>6</sup> Г. Крейн, ДАН, **93**, № 6 (1953). <sup>7</sup> И. М. Гельфанд, Усп. матем. наук, **11**, **3**, 3 (1956).

В. И. ЛЕБЕДЕВ

# МЕТОД СЕТОК ДЛЯ УРАВНЕНИЙ ТИПА С. Л. СОБОЛЕВА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 16 I 1957)

Пусть функция  $u(x, t)$  есть решение в области  $Q = \Omega \times [\Omega, l]$  уравнения

$$Lu \equiv \frac{\partial^2}{\partial t^2} L_0 u + \frac{\partial}{\partial t} L_1 u + L_2 u = f(x, t),$$

удовлетворяющее условиям

$$u|_{t=0} = \varphi(x), \quad \frac{\partial u}{\partial t}|_{t=0} = \psi(x),$$

$$u|_S = 0,$$

где  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ ;  $S$  — граница области  $\Omega$ ;

$$L_0 u \equiv \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left( A_{ij} \frac{\partial u}{\partial x_j} \right) + a_0 u,$$

$$L_s u \equiv \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left( B_{ij}^s \frac{\partial u}{\partial x_j} \right) + \sum_{i=1}^n b_i^s \frac{\partial u}{\partial x_i} + b_0^s u, \quad s = 1, 2.$$

Для простоты изложения ограничимся случаем, когда коэффициенты уравнения (1) зависят только от  $x$ , ограничены и, кроме того,

$$-\sum_{i,j=1}^n A_{ij} \xi_i \xi_j \geq \alpha \sum_{i=1}^n \xi_i^2, \quad \alpha = \text{const} > 0, \quad a_0 \geq 0.$$

Существование и единственность обобщенного решения поставленной задачи доказаны в работах <sup>(1,2)</sup>, поэтому мы остановимся на сходимости решений конечно-разностного аналога уравнения (1) к обобщенному решению и на дифференциальных свойствах обобщенного решения в замкнутой области. В дальнейшем мы будем придерживаться обозначений работы <sup>(3)</sup>.

Назовем обобщенным решением поставленной задачи функцию  $u$ , принадлежащую вместе с  $\partial u / \partial t$  и классу  $\dot{D}_1(Q)$  и удовлетворяющую тождеству

$$\int_Q \left[ \sum_{i,j=1}^n \left( A_{ij} \frac{\partial^3 u}{\partial x_j \partial t^2} + B_{ij}^1 \frac{\partial^2 u}{\partial x_j \partial t} + B_{ij}^2 \frac{\partial u}{\partial x_j} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} + \right. \\ \left. + \left( \sum_{i=1}^n b_i^1 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial t} + b_i^2 \frac{\partial u}{\partial x_i} \right) + a_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + b_0^1 \frac{\partial u}{\partial t} + b_0^2 u - f \right) \Phi \right] dQ = 0 \quad (4)$$

при любой  $\Phi$  из  $\dot{D}_1(Q)$ , если, кроме того,

$$\int_{\Omega} \left( \left( \frac{\partial u(x, \Delta t)}{\partial t} - \psi \right)^2 + (u(x, \Delta t) - \varphi)^2 \right) d\Omega \rightarrow 0 \quad \text{при } \Delta t \rightarrow 0.$$



построим конечноразностный аналог уравнения (1). Разобьем пространство  $R_{n+1}(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$  плоскостями  $x_i = k_i h$ ,  $t = k_0 \Delta t$ ,  $h > 0$ ,  $0, i = 1, 2, \dots, n$ , где  $k_i$  — целые числа, на параллелепипеды  $h_n h_0$ , координаты точек которых удовлетворяют неравенствам  $k_i h \leq x_i \leq (k_i + 1)h$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $k_0 \Delta t \leq t \leq (k_0 + 1)\Delta t$ . Точки с координатами  $(k_1 h, \dots, k_n h, k_0 \Delta t)$  назовем вершинами или точками решетки. Обозначим через  $\Omega_h$  область, составленную из тех кубов  $h_n (k_i h \leq x_i \leq (k_i + 1)h, i = 1, 2, \dots, n)$ , которые принадлежат области  $\Omega$ , а через  $Q_h$  — призму  $\Omega_h \times [0, m\Delta t]$ , где  $m = [l/\Delta t]$ . Граничную поверхность  $\Omega_h$  обозначим через  $S_h$ , а  $S_h \times [0, m\Delta t] = F_h$ .

Вместо уравнения (1) в точках решетки  $Q_h$  разностными уравнениями

$$L_h u \equiv [L_{0h} u]_{\bar{t}\bar{t}} + [L_{1h} u]_{\bar{t}} + L_{2h} u = f(x, t), \quad (5)$$

$$L_{0h} u \equiv \sum_{i,j=1}^n (A_{ij} u_{x_j})_{\bar{x}_i} + a_0 u,$$

$$L_{sh} u \equiv \sum_{i,j=1}^n (B_{ij}^s u_{x_j})_{\bar{x}_i} + \sum_{i=1}^n b_i^s u_{x_i} + b_0^s u, \quad s = 1, 2,$$

$$u_{\bar{t}} = 1/2 (u_t + u_{\bar{t}}).$$

определим на точках  $Q$  функцию  $u_h$ , удовлетворяющую внутри призмы (5), при  $t = 0$  и  $t = \Delta t$  начальным условиям

$$u_h(k_1 h, \dots, k_n h, 0) = \varphi(k_1 h, \dots, k_n h),$$

$$u_h(k_1 h, \dots, k_n h, \Delta t) = \varphi(k_1 h, \dots, k_n h) + \Delta t \psi(k_1 h, \dots, k_n h)$$

равную нулю в точках  $F_h$  и вне  $Q_h$ . Разрешимость полученной системы следует из следствия основных неравенств, полученных ниже. В дальнейшем переход от функций  $\hat{f}$ ,  $\varphi$ ,  $\psi$  к средним функциям  $\bar{f}_h$ ,  $\varphi_h$ ,  $\psi_h$ , нужный в некоторых предельных переходах, опускается, функции  $u_h$  обозначаются через  $u$ .

Просуммируем равенство  $u_{\bar{t}}(L_h u - f) = 0$ , верное для всех точек решетки при  $\Delta t \leq t \leq (m-1)\Delta t$ , по всем точкам призмы  $\Omega_h \times [\Delta t, (p-1)\Delta t]$  ( $p < m$ ). Тогда, опуская знак суммирования по  $i, j$ , получим

$$\Delta t \sum_{\Delta t}^{(p-1)\Delta t} h^n \sum_{\Omega_h} u_{\bar{t}} (L_h u - f) = 0; \quad (6)$$

$$\Delta t \sum_{\Delta t}^{(p-1)\Delta t} h^n \sum_{\Omega_h} u_{\bar{t}} [L_{0h} u]_{\bar{t}\bar{t}} = \left\{ h^n \sum_{\Omega_h} -A_{ij} u_{x_j \bar{t}} u_{x_i \bar{t}} + \frac{a_0}{2} u_{\bar{t}}^2 \right\}_{\Delta t}^{p\Delta t},$$

из (6) получаем при достаточно малом  $\Delta t$  неравенство

$$h^n \sum_{\Omega_h} (u_{x_i \bar{t}})^2 \Big|_{p\Delta t}^{\Delta t} \leq C_1 e^{C_2 p \Delta t} \left[ h^n \sum_{\Omega_h} (\varphi_{x_i}^2 + \psi_{x_i}^2) + \Delta t \sum_{\Delta t}^{p\Delta t} h^n \sum_{\Omega_h} f^2 \right]. \quad (7)$$

Рассматривая теперь равенство

$$\Delta t \sum_{\Delta t}^{(p-1)\Delta t} h^n \sum_{\Omega_h} u_{\bar{t}\bar{t}} (L_h u - f) = 0,$$

получим из него, пользуясь неравенством (7), неравенство

$$\Delta t \sum_{\Delta t}^{(p-1)(\Delta t)} h^n \sum_{\Omega_h} (u_{\bar{t}\bar{t}x_i})^2 \Big|_{p\Delta t} \leqslant \\ \leqslant C_3 e^{C_4 p \Delta t} \left[ h^n \sum_{\Omega_h} (\varphi_{x_i}^2 + \psi_{x_i}^2) + \Delta t \sum_{\Delta t}^{p\Delta t} h^n \sum_{\Omega_h} f^2 \right].$$

Проводя далее рассуждения, совпадающие с рассуждениями, приведенными в гл. III работы (3), мы установим, что: последовательность вместе с последовательностями  $\{u_{ht}\}$ , при  $\Delta t, h \rightarrow 0$  сходится с

в  $W_2^{(1)}(Q)$  к функциям  $u, \partial u / \partial t$ , из  $D_1(Q)$ ;  $u(x, t)$  является обобщенным решением нашей задачи; кроме того,  $\{u_i\}$  и  $\{u_{ht}\}$  сходятся, соответственно, к  $u$  и  $\partial u / \partial t$  на каждой плоскости  $t = \text{const}$  в норме  $L_2(\Omega)$  равномерно относительно  $t \in [0, l]$ ; для предельной функции  $u$  справедливо неравенство

$$\iint_{\Omega} \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial^3 u}{\partial x_i \partial t^2} \right)^2 \right] d\Omega dt \leqslant \\ \leqslant C_5 e^{C_6 t} \left[ \int_{\Omega} \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right)^2 \right] d\Omega + \int_0^t \int_{\Omega} f^2 d\Omega dt \right].$$

Исследуем дифференциальные свойства полученного решения и выясним при каких условиях, наложенных на данные в задаче функции и гладкость границы  $S$  области  $\Omega$ , найденное обобщенное решение принадлежит  $W_2^{(1)}(Q)$ . Мы полагаем, что область  $\Omega$  можно покрыть конечным числом перекрывающихся канонических областей  $\Omega_1, \dots, \Omega_N$  (3) так, чтобы сумма  $\Omega^1, \dots, \Omega^N$  давала все  $\Omega$ . Введем в  $\bar{\Omega}$  новые координаты  $y_1, y_2, \dots, y_n$  с помощью функций  $y_i = y_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ),  $k+1$  раз непрерывно дифференцируемых в  $\bar{\Omega}$ . Пусть каноническая область  $\Omega_1$  отобразится на куб  $L_1$ , а вся область  $\Omega$  — на область  $L$ , пусть  $J = \frac{D(x_1, x_2, \dots, x_n)}{D(y_1, y_2, \dots, y_n)} > 0$  в  $\bar{\Omega}$ .

Так как  $L_0 u$  — самосопряженный оператор, то в новых координатах  $y_1, y_2, \dots, y_n$  самосопряженным оператором будет оператор  $L'_0 u = J L_0 u$ . Учитывая это, вместо уравнения (1) рассмотрим в новых координатах уравнение

$$J L u = J f. \quad (1')$$

Это уравнение того же вида, что и уравнение (1), поэтому мы сохраним для него прежние обозначения коэффициентов и независимых переменных. Для решений разностного аналога уравнения (10) будут справедливы оценки (7), (8). Пусть коэффициенты уравнения (1) имеют непрерывные производные до порядка  $k-1$  в цилиндре  $\bar{Q}$ ;  $f \in W_2^{(k-1)}(Q)$ ;  $\varphi, \psi \in W_2^{(k)}(S)$ ; граничные функции  $z_n = \omega(z_1, z_2, \dots, z_{n-1})$  считаем непрерывно дифференцируемыми по  $z_1, z_2, \dots, z_{n-1}$  до порядка  $k+1$ . Тогда легко оцениваются разностные отношения по  $t$  от решения (10), так как функция  $u_t$  удовлетворяет уравнению

$$L_n u_t = f_t$$

и условиям

$$u_t|_{F_h} = 0, \quad u_t|_{t=0} = \psi, \quad u_{\bar{t}\bar{t}}|_{t=0} = \psi_1.$$

Оценив  $u_t$ , оцениваем  $u_{tt}, u_{itt}$  и т. д. до порядка  $k+1$ .

ценим теперь другие разностные отношения. Для этого вводим в рассмотрение, как в § 3 гл. III работы (3), области  $D'$ ,  $D''$ ,  $D'''$ ,  $D_1$  и функции  $\zeta$  и, так же как при выводе неравенств (7), (8), методом, развитым из равенств

$$(L_h u)_{x_k} = f_{x_k}, \quad (L_h u)_{\bar{x}_k} = f_{\bar{x}_k}$$

получаем, что

$$\Delta t \sum_{\Delta t}^{(p-1) \Delta t} h^n \sum_{D'} \sum_{i,j=1}^n (u_{x_j \bar{x}_i t})^2 + (u_{x_j \bar{x}_i \bar{t}})^2 < C_7.$$

Тем же методом доказывается ограниченность сумм вида

$$\Delta t \sum_{\Delta t}^{(p-1) \Delta t} h^n \sum_{D_1} \left\{ u_{ht} + \sum_{s=1}^m \sum_{\alpha_0, \dots, \alpha_s=0}^n \left( \frac{\Delta^s u_{ht}}{\Delta t^{\alpha_0} \Delta x_{\alpha_1} \dots \Delta x_{\alpha_s}} \right)^2 \right\}, \quad m=3, \dots, k.$$

При  $\Delta t, h \rightarrow 0$   $u_{ht} \rightarrow \partial u / \partial t$  слабо в  $W_2^{(h)}(Q)$ , и для функции  $u$  полу-теорема:

**Теорема.** Пусть коэффициенты уравнения (1) имеют непрерывные производные до порядка  $k-1$  в цилиндре  $\bar{Q}$ ;  $f \in W_2^{(h-1)}(Q)$ ;  $\varphi, \psi \in W_2^{(h)}(\Omega)$ ; граница  $S$  области  $\Omega$  непрерывно дифференцируема  $k+1$  раз и  $u|_S = 0$ . Тогда обобщенное решение  $u$  смешанной задачи для уравнения (1) существует и принадлежит вместе с  $\partial u / \partial t$  пространству  $W_2^{(h)}(Q)$ . Для справедливо неравенство

$$\left\| \frac{\partial u}{\partial t} \right\|_{W_2^{(h)}(Q)} \leq C_8 (\|\varphi\|_{W_2^{(h)}(\Omega)} + \|\psi\|_{W_2^{(h)}(\Omega)} + \|f\|_{W_2^{(h-1)}(Q)}).$$

Эта теорема дает возможность установить дифференциальные свойства решений системы

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial t} = A \bar{U} - \text{grad } p + \bar{F}, \quad \text{div } \bar{U} = 0,$$

которая была рассмотрена автором в (4), для того случая, когда матрица постоянна и  $p|_S = 0$  (обозначения см. (4)), так как в этом случае функция  $p$  удовлетворяет уравнению типа (1), а

$$\left\| \frac{\partial \bar{U}}{\partial t} \right\|_{W_2^{(h)}(Q)} \leq C_9 (\|\bar{U}_0\|_{W_2^{(h)}(\Omega)} + \|\bar{F}\|_{W_2^{(h)}(Q)} + \|\text{grad } p\|_{W_2^{(h)}(Q)}).$$

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
11 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

М. И. Вишик, ДАН, 100, № 3 (1955). <sup>2</sup> М. И. Вишик, Матем. сборн., 39, 6). <sup>3</sup> О. А. Ладженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, 1953. <sup>4</sup> В. И. Лебедев, ДАН, 113, № 6 (1957). <sup>5</sup> С. Л. Соболев, Изв. СССР, сер. матем., 18, № 1 (1954).



Академик С. Л. СОБОЛЕВ

# РАСШИРЕНИЯ ПРОСТРАНСТВ АБСТРАКТНЫХ ФУНКЦИЙ, СВЯЗАННЫЕ С ТЕОРИЕЙ ИНТЕГРАЛА

Теорию интегрирования абстрактных функций, которой занимались Бохнер <sup>(1)</sup> и И. М. Гельфанд <sup>(2)</sup>, удобно строить, подобно Бохнеру, с помощью оператора интегрирования

$$\int_{\Omega} \varphi(\mathbf{P}) dP,$$

определенный на множестве  $\mathfrak{M}$  ступенчатых функций  $\varphi(\mathbf{P})$  со значениями из банахова пространства  $X$ , т. е. для функций, заданных уравнением

$$\varphi(\mathbf{P}) = \xi_i, \quad \mathbf{P} \in E_i \quad (i = 1, 2, \dots, N),$$

где  $\xi_i$  — некоторые элементы из  $X$ ;  $E_i$  — множества попарно без общих точек внутри  $\Omega$ , измеримые по Лебегу.

Абстрактная функция  $\varphi(\mathbf{P})$  называется измеримой, если она есть предел сходящейся почти всюду последовательности элементов  $\varphi_k(\mathbf{P})$  (а значит, и бесчисленного множества таких последовательностей). Помимо сходимости почти всюду, рассмотрим одновременно еще другой тип сходимости, связанный с некоторой нормой  $\|\varphi\|_Y$  в пространстве абстрактных функций, за которую Бохнер берет

$$\|\varphi\|_B = \int_{\Omega} \|\varphi(\mathbf{P})\|_X dP.$$

Эта  $\|\varphi\|_Y$  должна быть взята такой, чтобы из сходимости  $\|\varphi_k\|$  к нулю для  $\mathfrak{M}$  вытекало

$$\lim \int_{\Omega} \varphi_k(\mathbf{P}) dP = 0.$$

При этом для всех сходящихся в себе в смысле нормы  $\|\cdot\|_Y$  последовательностей  $\varphi_k$  существует, и притом единственный, предел интеграла  $\int \varphi_k(\mathbf{P}) dP$ . Измеримую функцию  $\varphi(\mathbf{P})$  мы будем называть интегрируемой в смысле нормы  $\|\cdot\|_Y$ , если для нее существует сходящаяся почти всюду последовательность  $\varphi_k(\mathbf{P})$  из  $\mathfrak{M}$ , сходящаяся одновременно в себе по этой норме, т. е.

$$\|\varphi_k(\mathbf{P}) - \varphi_l(\mathbf{P})\|_Y < \varepsilon \quad \text{при } k, l > N(\varepsilon).$$

Кроме нормы Бохнера, можно указать и другие более широкие нормы, позволяющие построить более широкое определение интеграла. Положим, например:

$$\|\varphi(\mathbf{P})\|_{\Phi_1} = \sup \frac{\|\int \omega(\mathbf{P}) \varphi(\mathbf{P}) dP\|_X}{\|\omega(\mathbf{P})\|_{L_\infty}}; \quad (6)$$

$$\|\varphi(\mathbf{P})\|_{\Phi_p} = \sup \frac{\|\int \omega(\mathbf{P}) \varphi(\mathbf{P}) dP\|_X}{\|\omega(\mathbf{P})\|_{L_{p'}}}, \quad p > 1, \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1, \quad (7)$$

$\omega(\mathbf{P})$  пробегает множество измеримых вещественных ступенчатых функций точки  $\mathbf{P}$ ,  $\|\omega(\mathbf{P})\|_{L_\infty}$  обозначает верхнюю грань значений, принимаемых  $\omega(\mathbf{P})$  на множестве положительной меры. (Для  $\|\cdot\|_{\Phi_1}$  достаточно вычислении  $\sup$  ограничиться такими  $\omega(\mathbf{P})$ , которые принимают два значения  $\pm 1$ .)

Норма  $\|\cdot\|_{\Phi_p}$  является естественным обобщением нормы

$$\|\varphi(\mathbf{P})\|_{B_p} = \left[ \int \|\varphi\|_X^p dP \right]^{1/p}, \quad (8)$$

к которой можно было бы рассмотреть вместо нормы Бохнера. Нормы  $\|\cdot\|_{\Phi_1}$  или  $\|\cdot\|_{\Phi_p}$  шире нормы Бохнера. Для случая, когда  $X$  есть просто вещественная ось,  $\|\cdot\|_{\Phi_1}$  совпадает с этой нормой, однако легко привести меры, когда это будет уже не так.

Пример 1. Пусть  $\varphi(x)$  определена в промежутке  $0 \leq x \leq 1$  и принимает значения из  $l_2$  — пространства вещественных последовательностейходящейся суммой квадратов. Обозначим через  $i_k$  элемент, у которого компонента равна единице, а остальные равны нулю. Функцию  $\varphi(x)$  зададим формулой  $\varphi(x) = 2^k i_k / k$  в промежутке  $2^{-k} < x \leq 2^{-k+1}$ . Тогда  $\varphi(x)$  интегрируема по Бохнеру.

Присоединение к  $\mathcal{M}$  всех абстрактных функций точки  $\varphi(\mathbf{P})$ , служащих делами сходящихся в норме  $\|\cdot\|_{\Phi_p}$  и почти всюду последовательностей  $\varphi(\mathbf{P})$ , не превращает это пространство в полное.

Для того чтобы получить полное в смысле  $\|\cdot\|_{\Phi_p}$  пространство, в отличие от случая Бохнера, необходимо пополнить  $\mathcal{M}$  «идеальными элементами» — пределами сходящихся в себе в смысле нормы  $\|\cdot\|_{\Phi_p}$  последовательностей. Покажем, как это сделать. В соответствие каждой функции  $\varphi$ , интегрируемой в смысле  $\|\cdot\|_{\Phi_p}$ , приведем некоторую аддитивную абстрактную функцию множеств  $\varphi(E)$  со значениями из нашего банахова пространства  $X$  по формуле

$$\varphi(E) = \int_E \varphi(\mathbf{P}) dP = \int_\Omega \eta_E(\mathbf{P}) \varphi(\mathbf{P}) dP, \quad (9)$$

$\eta_E(\mathbf{P})$  — характеристическая функция множества  $E$ . Вместо  $\varphi(\mathbf{P})$  будем изучать эти функции множеств  $\varphi(E)$ . При этом интегралу от  $\varphi(\mathbf{P})$  будет соответствовать  $\varphi(\Omega)$ . С этой точки зрения сама постановка вопроса о том, как интеграл как операторе, действующем из множества  $\mathcal{M}$  в  $X$ , теряет свой смысл. Вместо изучения расширений такого оператора мы будем изучать внутренние свойства получаемого нами нового функционального пространства.

Назовем  $\Phi_p$  пространством всех аддитивных абстрактных функций множеств  $\varphi(E)$ , определенных на всех множествах  $E \subset \Omega$ , измеримых по Бохнеру, с нормой

$$\|\varphi(E)\|_{\Phi_p} = \sup \frac{\|\sum \alpha_i \varphi(E_i)\|_X}{\|\omega(\mathbf{P})\|_{L_{p'}}}, \quad p \geq 1, \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1, \quad (10)$$

$$\omega(\mathbf{P}) = \alpha_i, \quad \mathbf{P} \in E.$$

Примеры показывают, что среди элементов  $\Phi_p$  содержатся такие, которые не могут быть построены по формуле (8).

Пример 2. Пусть  $\Omega$  ( $0 \leq x \leq 1$ );  $X$  есть  $l_2$ ;  $\psi_1(x) = i_1$ ;  $\psi_2(x) = i_2$ ,  $0 \leq x \leq 1/2$ ;  $\psi_2(x) = i_3$ ,  $1/2 < x \leq 1$ ;  $\psi_3(x) = i_4$ ,  $0 \leq x \leq 1/4$ ;  $\psi_3(x) = i_5$ ,  $1/4 < x \leq 2/4$ ;  $\psi_3(x) = i_6$ ,  $2/4 < x \leq 3/4$ ;  $\psi_3(x) = i_7$ ,  $3/4 < x \leq 1$  и т. д. Положим

$$\psi_s(E) = \int_E \psi_s(P) dP. \text{ Ряд } \sum_{s=1}^{\infty} \frac{2^{s/2}}{s} \psi_s(E) = \varphi_0(E) \text{ сходится в норме } \|\cdot\|$$

определяет функцию  $\varphi_0(E)$ , не являющуюся интегралом ни от  $\psi_1$ , ни от  $\psi_2$ .

Множество  $Y_\Omega$  всех измеримых множеств  $E$  таких, что  $E \subset \Omega$ , мы рассматривать как метрическое пространство, введя в качестве расстояния между двумя элементами  $E_1$  и  $E_2$  меру их симметрической разности

$$\rho(E_1, E_2) = m[(E_1 \setminus E_2) \cup (E_2 \setminus E_1)].$$

Функцию  $\varphi(E)$  назовем непрерывной в  $Y_\Omega$ , если

$$\|\varphi(E_1) - \varphi(E_2)\|_X < \varepsilon \text{ при } \rho(E_1, E_2) < \delta(\varepsilon).$$

Для функций  $\varphi(E)$ , являющихся интегралом от функций точки, понятие соответствует абсолютной непрерывности. Мы введем более общее понятие, соответствующее абсолютной непрерывности интеграла

$$\int |\varphi|^p d\Omega, \text{ при помощи нормы } \|\cdot\|_\Phi.$$

Пусть  $\|\cdot\|_\Phi$  — некоторая норма в пространстве  $\Phi$  абстрактных функций множеств. В соответствие любой  $\varphi(E)$  можно привести некоторую функцию  $\psi_\varphi(E_1)$  со значениями из  $\Phi$  по формуле

$$\psi_\varphi(E_1) = \varphi(E \cap E_1).$$

Назовем функцию  $\varphi(E)$  абсолютно непрерывной в норме  $\|\cdot\|_\Phi$ , если  $\|\psi_\varphi(E_1)\|_\Phi < \varepsilon$ , как только  $m E_1 < \delta(\varepsilon)$ . Назовем норму  $\|\cdot\|_\Phi$  монотонной, если  $\|\varphi(E)\|_\Phi \geq \|\varphi(E \cap E_0)\|_\Phi$  при всех  $E_0$ . Для монотонной нормы справедлива теорема 1.

Теорема 1. Функция  $\psi_\varphi(E_1)$ , соответствующая абсолютно непрерывной  $\varphi(E)$ , будет непрерывной в пространстве  $Y$ . Обратно, из непрерывности  $\psi_\varphi(E_1)$  следует абсолютная непрерывность  $\varphi(E)$ .

Пользуясь классическими теоремами Вейерштрасса теории непрерывных функций и применяя их к  $\psi_\varphi(E_1)$ , получим теорему 2.

Теорема 2. Предел последовательности абсолютно непрерывных в норме  $\Phi$  функций множеств  $\varphi_k(E)$ , сходящейся в этой норме, будет абсолютно непрерывен.

Нормы  $\|\cdot\|_{\Phi_p}$  будут монотонными. Принимая во внимание, что множество  $\mathcal{M}$  состояло из непрерывных функций, получим следствие.

Замыкание  $\Psi_p$  множества  $\mathcal{M}$  в  $\|\cdot\|_{\Phi_p}$  состоит из функций, абсолютно непрерывных в  $\Phi_p$ .

Хорошо известный пример показывает, что в  $\Phi_p$  могут содержаться не абсолютно непрерывные функции.

Пример 3. Пусть  $\varphi_\delta(E) = 1$ , если  $0 \in E$ ;  $\varphi_\delta(E) = 0$ , если  $0 \notin E$ . Функция  $\varphi_\delta(E)$  будет иметь ограниченную норму, но не будет абсолютно непрерывной.

Для множеств  $E$ , как состоящих из векторов, можно определить сложение, следуя Минковскому. Рассмотрим норму разности  $\varphi(E + Q) - \varphi(E)$ , где  $Q$  — вектор. Если

$$\|\varphi(E + Q) - \varphi(E)\|_\Phi < \varepsilon \text{ при } |Q| < \delta(\varepsilon),$$



будем говорить, что функция  $\varphi(E)$  непрерывна по сдвигу. Будем называть норму  $\|\cdot\|_{\Phi}$  однородной, если

$$\|\varphi(E + Q)\|_{\Phi} = \|\varphi(E)\|_{\Phi}. \quad (15)$$

В соответствие каждой функции  $\varphi(E)$  из  $\Phi$  можно построить абстрактную функцию вектора  $Q$  со значениями из  $\Phi$  по формуле

$$Z_{\varphi}(Q) = \varphi(E + Q). \quad (16)$$

**Теорема 3.** Если функция  $\varphi(E)$  непрерывна по сдвигу при однородной норме  $\|\cdot\|_{\Phi}$ , то  $Z_{\varphi}(Q)$  будет непрерывна, и наоборот.

Таким же образом, как и выше, доказывается теорема 4.

**Теорема 4.** Сходящаяся в однородной норме  $\Phi$  последовательность элементов  $\varphi_k(E)$ , непрерывных по сдвигу, имеет своим пределом функцию, непрерывную по сдвигу.

Из этой теоремы следует, что  $\Psi_p$  состоит из функций, непрерывных по сдвигу. Пример показывает, что в  $\Phi_p$ ,  $p \geq 1$ , могут существовать функции абсолютно непрерывные, но не непрерывные по сдвигу.

**Пример 4.** Функции  $\chi_s(x)$  со значениями из  $m$  — пространства ограниченных последовательностей — определим равенствами  $\chi_1(x) = i_1$ ,  $x \leq 1/2$ ;  $\chi_1(x) = -i_1$ ,  $1/2 < x \leq 1$ ;  $\chi_2(x) = i_2$ ,  $0 \leq x \leq 1/4$ ;  $\chi_2(x) = -i_2$ ,  $1/4 < x \leq 2/4$ ;  $\chi_2(x) = i_2$ ,  $2/4 < x \leq 3/4$ ;  $\chi_2(x) = -i_2$ ,  $3/4 < x \leq 1$  и т. д. Далее,

положим  $\chi_s(E) = \int_E \chi_s(x) dx$ ,  $\chi_0(E) = \sum_{s=1}^{\infty} \chi_s(E)$  (сходимость слабая, т. е. для любого  $E$ , но не по норме!). При  $p = 1$   $\chi_0(E)$  будет абсолютно непрерывна в  $\Phi_1$ , но не непрерывна по сдвигу.

Особую роль среди функций множеств  $\varphi(E)$  играют такие, которые представимы в виде

$$\varphi(E) = \int_E \varphi(P) dP, \quad (17)$$

где  $\varphi(P)$  — непрерывные абстрактные функции точки  $P$ . Интеграл от непрерывных абстрактных функций нетрудно определить. Множество таких функций  $\varphi(E)$  мы назовем  $\mathfrak{N}$ .

**Теорема 5.** Любая функция из  $\mathfrak{N}$  служит пределом в смысле любого последовательности элементов из  $\mathfrak{M}$ .

**Теорема 6.** Множество тех элементов  $\Phi_p$ , которые обладают плотной непрерывностью и непрерывностью по сдвигу, совпадает с замыканием множества  $\mathfrak{N}$ .

Теорема 6 выделяет, таким образом, замкнутое подпространство, порожденное замыканием  $\mathfrak{N}$ , а значит и  $\mathfrak{M}$ . Из нее следует, что  $\Psi_p$  полностью характеризуется двумя свойствами: абсолютной непрерывностью по сдвигу и непрерывностью по сдвигу. Доказывается теорема 6 при помощи понятия средних функций для абстрактных функций  $Z_{\varphi}(Q)$ , порожденных сдвигом. Эти средние функции являются непрерывными и дают приближение к  $\varphi(E)$  при помощи элементов  $\mathfrak{N}$ .

В следующей заметке мы покажем, каким образом на абстрактные функции множеств могут быть перенесены теоремы вложения функциональных пространств, применяемые в теории уравнений в частных производных.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
22 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

S. Bochner, Fund. Mat., 20, 262 (1933). <sup>2</sup> И. Гельфанд, Матем. сборн., т. 2, № 2, 235 (1938).

В. М. ЦОДЫКС

# О МНОЖЕСТВАХ ТОЧЕК, ГДЕ ПРОИЗВОДНАЯ СООТВЕТСТВЕННО КОНЕЧНАЯ И БЕСКОНЕЧНАЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 15 I 1957)

В работах Н. Н. Лузина <sup>(1)</sup>, З. С. Загорского <sup>(2)</sup>, А. Л. Брудис было показано, что множество точек существования бесконечной производной есть  $F_{\sigma\delta}$  меры нуль, а множество точек, где по крайней мере одно производное число функции действительного переменного обращается в бесконечность, есть  $G_\delta$ .

Е. М. Ландис <sup>(4)</sup> для произвольного множества  $E$  типа  $F_{\sigma\delta}$  и меры нуль построил непрерывную функцию  $F(x)$  такую, что  $F'(x) = +\infty$  и  $x \in E$ ,  $F(x) < +\infty$  при  $x \notin E$  (через  $\underline{F}$  обозначено нижнее производное число функции  $F$ ).

В настоящей заметке кратко излагается теорема, дающая частичный ответ на вопрос о взаимоотношении множества точек, где производная равна бесконечности, и множества точек, где производная конечна <sup>(2)</sup>.

**Теорема.** Пусть  $E$  — множество типа  $F_{\sigma\delta}$  меры нуль и  $N$  — множество типа  $G_\delta$ , лежащие на оси  $OX$ , причем  $N \supset E$ . Тогда существует непрерывная возрастающая функция  $F(x)$  такая, что  $F'(x) = +\infty$  при  $x \in E$ ,  $F(x) < +\infty$  при  $x \notin E$ , для  $x \in CN$   $F'(x)$  существует и конечна.

**Доказательство.**

1. Пусть  $E = \bigcap_{n=1}^{\infty} E_n$  и  $E_n = \sum_{k=1}^{\infty} E_{nk}$ , где  $E_{nk}$  — замкнутые множества.

Пусть  $N = \bigcap_{n=1}^{\infty} G_n$ , где  $G_n$  — открытые множества такие, что  $G_n \supset E_n$ .

Можно считать, что  $\text{mes } G_n < \frac{1}{2^n}$ ,  $G_n \supset G_{n+1}$ ,  $E_n \subset G_n$ ,  $E_{nk} \subset E_{n,k-1}$ ,  $E_{n+1,k} \subset E_{nk}$ .

Пусть задана суммируемая функция  $u(x) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x)$ , где  $u_n(x) = 0$  при  $x \notin G_n$ .

Поместим в  $E_n$  множество  $e_n = \sum_{k=1}^{\infty} e_{nk}$ , где  $e_{nk}$  — множества одновременно типа  $F_\sigma$  и  $G_\delta$ , обладающие следующими свойствами:

- 1)  $e_{n,k+1} \supset e_{nk}$ ,  $E \cdot E_{nk} \subset e_{nk} \subset E_{nk}$ .
- 2) Для каждого целого  $k \geq 2$  существуют шесть открытых множеств  $g_{nk}^*$ ,  $g_{nk}^{*1}$ ,  $g_{nk}^{*2}$  и  $g_{nk}$ ,  $g_{nk}^1$ ,  $g_{nk}^2$ , а для  $k=1$  — три открытых множества  $g_{n1}$ ,  $g_{n1}^1$ ,  $g_{n1}^2$  таких, что:

а)  $G_n = g_{n1} \supset g_{n1}^1 \supset g_{n1}^2 \supset e_{n1}$ ;

б) если  $x_0 \notin g_{n1}$ , то для любого  $h$   $\frac{\text{mes } (g_{n1}^1)^h}{h} \leq \frac{1}{2^n}$ , где  $(g_{n1}^1)^h = g_{n1}^1 \cdot [x_0, x_0 + h]$  (или  $g_{n1}^1 \cdot [x_0 + h, x_0]$ , если  $h < 0$ );

2)  $g_{n,k-1}^2 - e_{n,k-1} = g_{nk}^* \supset g_{nk}^{*1} \supset g_{nk}^{*2} \supset g_{nk} \supset g_{nk}^1 \supset g_{nk}^2 \supset (e_{nk} - e_{n,k-1})$ ,  
 $k \geq 2$ ;  $g_{nk} \subset G_k$ ;

3) точки  $cg_{nk}$  суть точки плотности для  $cg_{nk}^1$ ; точки  $cg_{nk}^1$  суть точки плотности для  $cg_{nk}^2$ ; точки  $cg_{nk}^{*1}$  суть точки плотности для  $cg_{nk}^{*2}$ ; точки  $cg_{nk}^{*2}$  суть точки плотности для  $cg_{nk}^*$ ;

4) если  $x_0 \notin g_{nk}^{*2}$ , то для любого  $h$   $\frac{\int_{g_{nk}^h} u(\xi) d\xi}{h} < \frac{1}{2^k}$ , где  $g_{nk}^h = g_{nk} \cap [x_0, x_0 + h]$  (или  $g_{nk} \cap [x_0 - h, x_0]$ , если  $h < 0$ ).

Очевидно,  $E \subset e_n \subset E_n$ ,  $\bigcap_{k=1}^{\infty} g_{nk} \subset N$  и точки множества  $e_n$  суть точки плотности для множества  $D_n = \sum_{k=1}^{\infty} (g_{nk}^2 - g_{n,k+1}^{*1})$ .

Пусть  $e_{n1} = \bigcap_{l=1}^{\infty} G_{n1}^{(l)}$ , где  $G_{n1}^{(l)}$  — открытое множество,  $G_{n1}^{(l+1)} \subset G_{n1}^{(l)} \subset g_{n1}$ ,  
 $G_{n1}^{(l)} \subset G_{n1}^{(l)} + E_{n1}$ .

Пусть  $e_{nk} - e_{n,k-1} = \bigcap_{l=1}^{\infty} G_{nk}^{(l)}$  ( $k = 2, 3, \dots$ ), где  $G_{nk}^{(l)}$  — открытое множество,  $G_{nk}^{(l+1)} \subset G_{nk}^{(l)} \subset g_{nk}$ ;  $\bar{G}_{nk}^{(l+1)} \subset G_{nk}^{(l)} + E_{nk}$ .

Положим  $G_n^{(l)} = \sum_{k=1}^{\infty} G_{nk}^{(l)}$  (очевидно,  $e_n \subset G_n^{(l)} \subset G_n$ ) и построим для каждого натурального  $l$  открытые множества  $A_{nl}, A_{nl}^1, A_{nl}^2$ , такие, что:

- $G_n^{(l)} \cdot G_1 = A_{nl} \supset A_{nl}^1 \supset A_{nl}^2 \supset E$ ;
- $A_{nl}^2 \cdot G_l \cdot G_l = A_{nl} \supset A_{nl}^1 \supset A_{nl}^2 \supset E$ , где  $l \geq 2$ ;
- точки  $CA_{nl}$  суть точки плотности для  $CA_{nl}^1$ ; точки  $CA_{nl}^1$  суть точки плотности для  $CA_{nl}^2$ .

2. Построим теперь вспомогательные функции.

Для каждого натурального  $n$  строим асимптотически непрерывные функции  $(5, 6)$

1)  $\theta_{nk}(x)$  ( $k = 1, 2, \dots$ ), где  $\theta_{nk}(x) = 0$  для  $x \in cg_{nk}^1$ ;  $\theta_{nk}(x) = 1$  для  $g_{nk}^2$ ;  $0 \leq \theta_{nk}(x) \leq 1$  для остальных точек.

2)  $\theta_{n,k+1}^*(x)$  ( $k = 1, 2, \dots$ ), где  $\theta_{n,k+1}^*(x) = 0$  для  $x \in cg_{n,k+1}^{*1}$ ;  $\theta_{n,k+1}^*(x) = 1$  для  $x \in g_{n,k+1}^{*2}$ ;  $0 \leq \theta_{n,k+1}^*(x) \leq 1$  для остальных точек.

3)  $v_{nl}(x)$  ( $l = 1, 2, \dots$ ), где  $v_{nl}(x) = 0$  для  $x \in CA_{nl}^1$ ;  $v_{nl}(x) = 1$  для  $A_{nl}^2$ ;  $0 \leq v_{nl}(x) \leq 1$  для остальных точек.

Полагаем  $\theta_n(x) = \sum_{k=1}^{\infty} (\theta_{nk}(x) - \theta_{n,k+1}^*(x))$ ;  $w_{nl}(x) = \min [\theta_n(x), v_{nl}(x)]$ .

Строим суммируемую функцию  $w_n(x) = \sum_{l=1}^{\infty} w_{nl}(x)$ .

В точках  $CN$  функции  $\theta_n(x), w_{nl}(x), w_n(x)$  асимптотически непрерывны; и  $x \in A_{nl}^2 \cdot D_n$   $w_n(x) \geq l$ .

Пусть, далее,  $W_n(x) = \int_0^x w_n(\xi) d\xi$ . Тогда при  $x \notin E_n$  имеем

$\underline{W}_n(x) < +\infty$ .



3. Переходим к построению искомой функции.

Положим  $w_n^*(x) = \min w_m(x)$ ;  $w_n^{**}(x) = \max [0, w_n^*(x) - (n-1)]$ .

Пусть  $f_n(x) = \min_{m \leq n} [1, w_n^{**}(x)]$ . В точках  $CN$  функции  $f_n(x)$  асимптотически непрерывны;  $f_n(x) \leq u_n(x)$ ; если  $x_0 \in E$ , то  $x_0$  есть точка плотности множества, где  $f_n(x) = 1$ .

Положим теперь  $f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(x)$ ,  $F(x) = \int_0^x f(\xi) d\xi$ . Заметим, что  $f(x) < w_n^*(x) + n$ ,  $F(x) \leq W_n(x) + n$ .

Абсолютно непрерывная на каждом отрезке оси  $OX$  возрастающая функция  $F(x)$  удовлетворяет условиям теоремы:

- I. Если  $x_0 \in E$ , то  $F'(x_0) = +\infty$ .
- II. Если  $x^* \notin E$ , то  $F(x^*) < +\infty$ .
- III. Если  $x \in CN$ , то  $F'(x)$  существует и конечна.

Великолукский государственный  
педагогический институт

Поступило  
2 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Лузин, Собр. соч., 1, Изд. АН СССР, 1953, стр. 5—24. <sup>2</sup> З. С. Захарский, Матем. сборн., 9(51), 3, 487 (1941). <sup>3</sup> А. Л. Брудно, Матем. сборн., 13(1), 119 (1943). <sup>4</sup> Е. М. Ландис, ДАН, 107, № 2 (1956). <sup>5</sup> Г. П. Толстов, Матем. сборн., 8(50), 1, 149 (1940). <sup>6</sup> В. С. Богомолова, Матем. сборн., 32, 1, 152 (1923).

С. Н. ЧЕРНИКОВ

## О ГРУППАХ С КОНЕЧНЫМИ КЛАССАМИ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 18 I 1957)

В настоящей заметке дается новое определение класса слойно-конечных групп (теорема 1) и, кроме того, устанавливаются некоторые свойства групп с конечными классами сопряженных элементов, связанные с существованием у них абелевых подгрупп с централизаторами конечного индекса.

1. Теорема 1. *Класс локально-нормальных групп со специальными силовскими подгруппами (т. е. с силовскими подгруппами, удовлетворяющими условию минимальности для абелевых подгрупп) совпадает с классом слойно-конечных групп.*

Доказательство. В работе автора <sup>(1)</sup> установлено, что второй из этих классов содержится в первом. Для доказательства того, что первый класс содержится во втором, рассмотрим произвольную локально-нормальную группу  $\mathfrak{G}$  со специальными силовскими подгруппами. Пусть  $\mathfrak{P}$  — ее максимальная полная подгруппа. Так как нормализатор каждого элемента локально-нормальной группы имеет в ней конечный индекс и так как никакая полная группа не имеет истинных подгрупп конечного индекса, то пересечение подгруппы  $\mathfrak{M}$  с нормализатором произвольного элемента группы  $\mathfrak{G}$  совпадает с  $\mathfrak{M}$ . Отсюда вытекает, что подгруппа  $\mathfrak{M}$  содержится в центре группы  $\mathfrak{G}$ .

Так как произвольная силовская подгруппа  $\mathfrak{P}$  группы  $\mathfrak{G}$ , будучи локальной группой, является конечным расширением своей максимальной полной подгруппы, то пересечение  $\mathfrak{P} \cap \mathfrak{M}$ , ввиду максимальной локальной подгруппы  $\mathfrak{M}$ , будет иметь конечный индекс в  $\mathfrak{P}$ . Отсюда легко получается, что все силовские подгруппы фактор-группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}$  конечны. Подгруппа  $\mathfrak{M}$  инвариантна в  $\mathfrak{G}$ , так как, по доказанному, содержится в центре  $\mathfrak{G}$ ). В самом деле, это вытекает из того, что если  $\mathfrak{P}$  — силовская подгруппа группы  $\mathfrak{G}$ , то  $\mathfrak{P}\mathfrak{M}/\mathfrak{M}$  — конечная силовская подгруппа группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}$ , и из того, что все силовские  $p$ -подгруппы локально-нормальной группы при фиксированном  $p$  сопряжены между собой, если хотя бы одна из них конечна.

Из конечности и сопряженности силовских  $p$ -подгрупп группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}$  и локальной нормальности вытекает конечность множества ее силовских подгрупп при каждом фиксированном простом числе  $p$ . Отсюда без труда усматривается конечность множества всех  $p$ -элементов группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}$  (т. е. конечность множества всех ее элементов порядка  $p^k$  при  $k$  — произвольном натуральном числе).

Пусть, далее,  $\mathfrak{K}/\mathfrak{M}$  — подгруппа, порожденная множеством всех  $p$ -элементов группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}$ . Ввиду локальной нормальности группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}$  и конечности этого множества она конечна. Так как группа  $\mathfrak{K}/\mathfrak{M}$  содержит  $p$ -элементы группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{M}$ , то все  $p$ -элементы группы  $\mathfrak{G}$  будут содержаться в подгруппе  $\mathfrak{K}$ . Если выбрать по одному элементу из каждого сопряженного класса группы  $\mathfrak{K}$  по подгруппе  $\mathfrak{M}$ , то группа  $\mathfrak{K}^*$ , порожденная

выбранными элементами, будет конечной и произведение  $\mathfrak{M}^*$  совпадет с группой  $\mathfrak{M}$ . Так как группа  $\mathfrak{M}$ , очевидно, слойно-конечна и ее элементы перестановочны с элементами подгруппы  $\mathfrak{K}^*$ , то из разложения  $\mathfrak{M} = \mathfrak{K}^* \mathfrak{M}$  вытекает, что множество элементов группы  $\mathfrak{K}$ , а значит, и группы имеющих один и тот же порядок  $p^h$ , конечно при произвольном натуральном числе  $k$ . Ввиду произвольности простого числа  $p$  это означает, что группа  $\mathfrak{G}$  слойно-конечна. Теорема доказана.

*Следствие 1. Локально-нормальная группа, удовлетворяющая условию минимальности для абелевых подгрупп, слойно-конечна.*

*Следствие 2. Если локально-нормальная группа удовлетворяет условию минимальности для абелевых подгрупп, то она либо конечна, либо является конечным расширением прямого произведения конечного множества квазициклических групп.*

*Доказательство.* Так как локально-нормальная группа, удовлетворяющая условию минимальности для абелевых подгрупп, имеет специальные силовские подгруппы, то она слойно-конечна. Но тогда, ввиду теоремы 12 из работы (1), множество простых делителей порядков элементов конечно. Отсюда, в силу теоремы 1 той же работы, и вытекает доказываемое предложение.

*Следствие 3. Если все абелевы подгруппы локально-нормальной группы конечны, то она сама конечна.*

*2. Лемма. Если абелева подгруппа  $\mathfrak{M}$  группы  $\mathfrak{G}$  с конечными классами сопряженных элементов имеет в  $\mathfrak{G}$  централизатор конечного индекса, то ее пересечение с центром  $\mathfrak{Z}$  группы  $\mathfrak{G}$  имеет в ней конечный индекс.*

*Доказательство.* Пусть  $z(\mathfrak{M})$  — централизатор подгруппы  $\mathfrak{M}$  в  $\mathfrak{G}$ , а  $M$  — множество, составленное из представителей различных смежных классов  $Xz(\mathfrak{M})$ , взятых по одному из каждого класса, и  $z(M)$  — его централизатор в  $\mathfrak{G}$ . Из конечности множества  $M$  и конечности всех классов сопряженных элементов группы  $\mathfrak{G}$  вытекает, что  $z(M)$  имеет конечный индекс в  $\mathfrak{G}$ . Отсюда вытекает, что пересечение  $\mathfrak{M} \cap z(M)$  имеет конечный индекс в  $\mathfrak{M}$ . Так как очевидно, что  $\mathfrak{M} \cap z(M) \subset \mathfrak{Z}$ , то наше предложение доказано.

*Следствие. Если все классы сопряженных элементов группы  $\mathfrak{G}$  конечны, то фактор-группа группы  $\mathfrak{G}$  по ее центру периодическая.*

Если условие леммы выполняется, в частности, для максимальной абелевой подгруппы  $\mathfrak{M}$  группы  $\mathfrak{G}$ , то последняя, в силу леммы, будет конечным расширением своего центра. Замечая, что в группах, являющихся конечным расширением своего центра, не существует абелевых подгрупп с бесконечным индексом централизатора, получаем следующее предложение.

*Теорема 2. В группе  $\mathfrak{G}$  тогда и только тогда централизатор каждой абелевой подгруппы имеет конечный индекс, когда она является конечным расширением своего центра.*

*Примечание. Если  $\mathfrak{G}$  — группа без кручения, то, ввиду теоремы 5.4 из работы (2), она будет просто абелевой.*

*3. Теорема 3. Если в бесконечной периодической группе  $\mathfrak{G}$ , не имеющей элементов бесконечной высоты, централизатор каждой ее абелевой подгруппы имеет конечный индекс, то она является прямым произведением бесконечной абелевой группы и некоторой конечной группы.*

Отличный от единицы элемент  $X$  группы  $\mathfrak{G}$  называется здесь элементом бесконечной высоты в ней, если для каждого натурального числа  $n$  в группе  $\mathfrak{G}$  можно выбрать такие элементы, что элемент  $X$  выражается в виде произведения  $n$ -х степеней этих элементов.

*Доказательство.* Выбирая по одному представителю из каждого смежного класса группы  $\mathfrak{G}$  по ее центру  $\mathfrak{Z}$  и рассматривая порожденную ими конечную подгруппу  $\mathfrak{K}$ , получим разложение  $\mathfrak{G} = \mathfrak{Z}\mathfrak{K}$ . Так как группа  $\mathfrak{Z}$  не имеет элементов бесконечной высоты и пересечение  $\mathfrak{Z} \cap \mathfrak{K}$  конечно, то существует разложение  $\mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}_1 \times \mathfrak{Z}_2$ , в котором  $\mathfrak{Z}_1$  — конечная группа



содержащая пересечение  $\mathfrak{Z} \cap \mathfrak{N}$ . Но тогда будет справедливым разложение  $\mathfrak{G} = \mathfrak{Z}_2 \times (\mathfrak{Z}_1 \mathfrak{N})$ , доказывающее наше предложение.

**Теорема 4.** Если централизатор каждой абелевой  $p$ -подгруппы периодической группы  $\mathfrak{G}$  имеет конечный индекс в  $\mathfrak{G}$ , то фактор-группа группы  $\mathfrak{G}$  по ее центру является тонкой слойно-конечной группой.

**Доказательство.** Ввиду теоремы 2 центр  $\mathfrak{Z}(\mathfrak{F})$  произвольной силовской подгруппы  $\mathfrak{F}$  группы  $\mathfrak{G}$  имеет в  $\mathfrak{F}$  конечный индекс. Так как централизатор  $z(\mathfrak{Z}(\mathfrak{F}))$  подгруппы  $\mathfrak{Z}(\mathfrak{F})$  имеет конечный индекс в  $\mathfrak{G}$  и так как все классы сопряженных элементов из  $\mathfrak{G}$ , очевидно, конечны, то ввиду леммы, ее пересечение с центром  $\mathfrak{Z}$  группы  $\mathfrak{G}$  является подгруппой конечного индекса в  $\mathfrak{Z}(\mathfrak{F})$ . Отсюда вытекает, что произвольной силовской подгруппе  $\mathfrak{F}$  группы  $\mathfrak{G}$  отвечает в фактор-группе  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$  конечная группа  $\mathfrak{F}/\mathfrak{Z}$ . Последняя будет, очевидно, силовской подгруппой группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$ . Тогда все силовские подгруппы группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$  конечны. Отсюда, в силу теоремы 1, вытекает, что группа  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$  слойно-конечна. Так как слойно-конечная группа  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$  не имеет бесконечных силовских подгрупп, то она является тонкой. Теорема доказана.

В случае произвольной группы  $\mathfrak{G}$  с конечными классами сопряженных элементов (даже в случае периодической группы  $\mathfrak{G}$ ) можно утверждать лишь, что фактор-группа группы  $\mathfrak{G}$  по ее центру  $\mathfrak{Z}$  (ввиду следствия леммы эта фактор-группа периодическая) не содержит элементов бесконечной высоты.

В самом деле, нормализатор  $z(X)$  произвольного элемента  $X$  рассматриваемой группы  $\mathfrak{G}$  содержит ее центр  $\mathfrak{Z}$  и имеет в ней конечный индекс. Тогда конечный индекс в  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$  будут иметь и группа  $z(X)/\mathfrak{Z}$ . Если  $z(X)/\mathfrak{Z}$  — содержащийся в ней нормальный делитель конечного индекса группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$  (его существование вытекает из теоремы Пуанкаре о подгруппах конечного индекса), то фактор-группа  $(\mathfrak{G}/\mathfrak{Z})/(\mathfrak{N}(X)/\mathfrak{Z})$ , ввиду конечности, не будет иметь элементов бесконечной высоты, и поэтому все элементы бесконечной высоты из группы  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$  содержатся в подгруппе  $z(X)/\mathfrak{Z}$  и, значит, в подгруппе  $z(X)/\mathfrak{Z}$ . Ввиду произвольности элемента  $X$  из  $\mathfrak{G}$  и соотношения  $\mathfrak{Z} = \bigcap_{x \in \mathfrak{G}} z(X)$ , где  $\cap$  — знак пересечения; отсюда

вытекает, что каждый элемент бесконечной высоты из  $\mathfrak{G}/\mathfrak{Z}$  содержится в пересечении

$$\bigcap_{x \in \mathfrak{G}} z(X)/\mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}/\mathfrak{Z},$$

то невозможно, так как каждый элемент бесконечной высоты отличен от единицы по самому своему определению.

Из доказанного предложения вытекает, в частности, что:

1) Ни один фактор верхнего центрального ряда  $zA$ -группы с конечными классами сопряженных элементов, кроме быть может первого, не содержит элементов бесконечной высоты.

2) Если какой-нибудь фактор верхнего центрального ряда  $zA$ -группы с конечными классами сопряженных элементов, следующий за его первым фактором, содержит лишь конечное множество элементов простого ряда, то он конечен.

Поступило  
17 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Черников, Матем. сборн., 22 (64) : 1, 101 (1948)    <sup>2</sup> В. Н. Нейманн, Proc. London Math. Soc. (3), 1, 178 (1951).

Н. Н. МОИСЕЕВ

# О КОЛЕБАНИИ ТЕЛ, ПЛАВАЮЩИХ В ВОДОЕМЕ ОГРАНИЧЕННЫХ РАЗМЕРОВ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 19 I 1957)

1. В рамках линейной теории волн рассматривается задача о колебании около положения равновесия системы  $n$  тел, плавающих на поверхности ограниченного объема жидкости\*.

Теорема 1. Малые совместные колебания тяжелой жидкости ограниченного водоема и  $n$  тел, плавающих на ее поверхности, описываются следующей системой уравнений:

а) уравнения количества движения

$$M_k \frac{d^2 x_s^{(k)}}{dt^2} + \sum_{r=1}^6 \sum_{m=1}^n m_{sr}^{(km)} \frac{d^2 x_r^{(m)}}{dt^2} + \int_S \gamma_s^{(k)}(P) \frac{d^2 \zeta(P, t)}{dt^2} + \mu_k^2 x_3^{(k)} \delta_{3s} = Q_s^{(k)},$$

$$k = 1, 2, \dots, n, \quad s = 1, 2, 3;$$

б) уравнения моментов

$$I_s^{(k)} \frac{d^2 x_s^{(k)}}{dt^2} + \sum_{r=1}^6 \sum_{m=1}^n m_{sr}^{(km)} \frac{d^2 x_r^{(m)}}{dt^2} + \int_S \gamma_s^{(k)}(P) \frac{d^2 \zeta(P, t)}{dt^2} dP + \sum a_{is}^{(k)} x_i^{(k)} = Q_s^{(k)},$$

$$k = 1, 2, \dots, n, \quad s = 4, 5, 6;$$

в) уравнение постоянства давления на свободной поверхности

$$\rho \int_S H(P, Q) \frac{d^2 \zeta(Q, t)}{dt^2} dQ + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^n \frac{d^2 x_i^{(j)}}{dt^2} \gamma_i^{(j)}(P) + \rho g \zeta(P, t) = 0.$$

Здесь приняты следующие обозначения:  $M_k$  — масса  $k$ -го тела;  $I_s^{(k)}$  — момент инерции  $k$ -го тела относительно  $s$ -й оси;  $x_s^{(k)}$  — координаты центра тяжести  $k$ -го тела ( $k = 1, 2, \dots, n$ ;  $s = 1, 2, 3$ ) в системе координат  $x_1, x_2, x_3$  связанной со свободной поверхностью в состоянии покоя (плоская фигура  $S$ );  $x_s^{(k)}$  — угловые координаты  $k$ -го тела ( $k = 1, 2, \dots, n$ ;  $s = 4, 5, 6$ );  $m_{sr}^{(km)}$  — присоединенные массы ( $k, m = 1, 2, \dots, n$ ;  $s, r = 1, 2, \dots, 6$ ):

$$m_{sr}^{(km)} = \rho \int_{\sigma_k} \Phi_r^{(m)} \frac{\partial \Phi_s^{(k)}}{\partial n} d\sigma;$$

$\rho$  — плотность;  $\sigma_k$  — смоченная поверхность  $k$ -го тела (в положении равновесия);  $\Phi_r^{(m)}$  ( $m = 1, 2, \dots, 6$ ) — решение следующей задачи Неймана:

\* Частный случай этой задачи рассмотрен З. А. Пержняко (1).

$$\frac{\partial \Phi_r^{(m)}}{\partial n} = 0 \text{ в точках } \Sigma + S + \sigma_1 + \dots + \sigma_{m-1} + \sigma_{m+1} + \dots + \sigma_n;$$

$$\frac{\partial \Phi_r^{(m)}}{\partial n} = \alpha_r^{(m)} \text{ в точках } \sigma_m, \quad \text{если } r = 1, 2, 3;$$

$$\frac{\partial \Phi_r^{(m)}}{\partial n} = (\mathbf{r} \times \mathbf{n}_m^0) \cdot \mathbf{x}_{r-3}^0, \quad \text{если } r = 4, 5, 6;$$

— поверхность водоема;  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор точек  $\sigma_m$ ;  $\mathbf{n}_m^0$  — орт внешней нормали к  $\sigma_m$ ;  $\mathbf{x}_s^0$  — орт  $s$ -й оси;  $\alpha_r^{(m)}$  — направляющие косинусы вектора  $\mathbf{n}_m^0$ ;

$$\gamma_s^{(k)} = \rho \int_{\sigma_k} H(P, Q) \frac{\partial \Phi_s^{(k)}(Q)}{\partial n} dQ;$$

$H(P, Q)$  — функции Грина задачи Неймана для области  $\tau$ , ограниченной поверхностью  $\Sigma + S + \sum_{k=1}^n \sigma_k$ ;  $y = \zeta(P, t)$  — уравнение свободной поверхности жидкости;  $\mu_k^2 x_3^{(k)}$  — результирующая сил Архимеда и тяжести, приложенных к  $k$ -му телу;  $Q_s^{(k)}$  — внешние силы и моменты (за исключением тяжести);  $\sum_{s=3}^6 a_{is}^{(k)} x_i^{(k)}$  —  $i$ -я составляющая суммарного момента сил Архимеда и тяжести, приложенных к  $k$ -му телу;  $g$  — ускорение силы тяжести.

2. Систему (1) удобнее преобразовать. Положим  $\zeta \equiv 0$  и  $Q_s^{(k)} = 0$ , тогда система (1) будет обычной консервативной системой. Обозначим через  $Y_s$  нормальные  $y$  координаты этой системы и возьмем их в качестве новых обобщенных координат; тогда система (1) может быть приведена к виду

$$\frac{d^2 Y_s}{dt^2} + \int_S v_s(P) \frac{d^2 \zeta}{dt^2} dP + h_s^2 Y_s = L_s, \quad (2)$$

$$\rho \int_S H(P, Q) \frac{d^2 \zeta}{dt^2} dQ + \sum_{i=1}^{6n} \frac{d^2 Y_i}{dt^2} v_i(P) + \rho g \zeta = 0, \quad s = 1, 2, \dots, 6n.$$

Функции  $v_s$  выражаются линейно через  $\gamma_k$ ,  $h_s$  — частоты главных колебаний системы  $n$  тел, если  $\zeta \equiv 0$ . В этих уравнениях функции  $v_i(P)$  не зависят от движения и определяются только геометрией объема  $\tau$ .

Пусть  $L_s = 0$ ; тогда периодические решения системы (2) вида

$$Y_s^{(k)} = q_s^{(k)} e^{i\omega_k t}, \quad \zeta^{(k)} = z^{(k)} e^{i\omega_k t},$$

будем называть главными колебаниями. Числа  $q_i$  и функция  $z^{(k)}$  удовлетворяют системе

$$\rho g z - \omega^2 \left( \rho \int_S H(P, Q) z(Q) dQ + \sum_{i=1}^{6n} v_i(P) q_i \right) = 0; \quad (3)$$

$$h_s^2 q_s - \omega^2 \left( q_s + \int_S v_s(Q) z(Q) dQ \right) = 0, \quad s = 1, 2, \dots, 6n.$$

Системы уравнений (2) и (3) аналогичны рассмотренным в работах <sup>(2,4)</sup>. Поэтому теоремы, доказанные в этих работах, распространяются на случай изучаемых движений.



3. Теорема 2. При движении систем  $n$  тел в ограниченном объеме жидкости около положения равновесия существуют главные колебания (периодические решения системы (2)). Частоты  $\omega_n$  этих колебаний действительны и образуют бесконечную последовательность такую, что

$$\omega_n^2 \rightarrow \infty \text{ при } n \rightarrow \infty.$$

Теорема 3. Для устойчивости периодических решений системы необходимо и достаточно, чтобы

$$h_s^2 > 0 \quad (s = 1, 2, \dots, 6n).$$

Теорема 4 (принцип суперпозиции). Система главных колебаний полна.

Полнота в теореме 4 понимается в следующем смысле. Пусть  $x$  — вектор, имеющий проекции  $x_0 = q_1, x_2 = q_2, \dots, x_{6n} = q_{6n}, x_{6n+1} = z$ , пусть  $x^{(k)} = \{q_1^{(k)}, \dots, q_{6n}^{(k)}, z^{(k)}\}$  — решение системы (3), соответствующее собственной частоте  $\omega = \omega_k$ ; тогда

$$x = \sum_{k=1}^{\infty} d_k x^{(k)},$$

где

$$d_k = \sum_{s=1}^{6n} h_s^2 q_s q_s^{(k)} + \rho g \int_S z(P) z^{(k)}(P) dP.$$

Теорема 5. При условии  $h_s^2 > 0$  ( $s = 1, 2, \dots, 6n$ ) задача определения движения по начальным условиям (задача Коши для системы (2)) имеет единственное решение, определенное для любого  $t$ , если  $L_s(t)$  — функция ограниченной вариации на каждом конечном интервале изменения

Решение задачи Коши может быть представлено рядом

$$Y_i = \sum_{k=1}^{\infty} d_k q_i^{(k)} \cos \omega_k t + \sum_{k=1}^{\infty} d_k^* q_i^{(k)} \sin \omega_k t,$$

$$\zeta = \sum_{k=1}^{\infty} d_k z^{(k)} \cos \omega_k t + \sum_{k=1}^{\infty} d_k^* z^{(k)} \sin \omega_k t,$$

где

$$d_k = \sum_{s=1}^{6n} h_s^2 q_{s0} q_s^{(k)} + \rho g \int_S \zeta_0 z^{(k)} dP;$$

$$d_k^* = \frac{1}{\omega_k} \sum_{s=1}^{6n} h_s^2 q_{s0}^* q_s^{(k)} + \rho g \int_S \zeta_1 z^{(k)} dP;$$

$\{q_{10} \dots q_{6n0}, \zeta_0\}$  обозначают начальное положение системы;  $\{q_{10}^* \dots q_{6n0}^*, \zeta_1\}$  — начальные скорости.

4. Задача определения чисел  $\omega_k^2$  сводится к определению корней мембранной функции

$$\Delta(\omega^2) = \left| \delta_{ij} (h_i^2 - \omega^2) + \frac{\omega^4}{\rho g} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sigma_k^2 v_{ik} v_{jk}}{\omega^2 - \sigma_k^2} \right|, \quad (4)$$

где  $\delta_{ij}$  — символ Кронеккера;  $v_{ik}$  — коэффициенты Фурье функции  $v_i(P)$ ;  $v_{ik} = \int_S v_i(P) \varphi_k(P) dP$ ;  $\varphi_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) — нормированные собственные функции.

кции ядра  $H(P, Q)$ ;  $\sigma_n$  — полюса резольвенты ядра  $H(P, Q)$  (их физический смысл — частоты свободных колебаний жидкости, если все  $n$  будут жестко закреплены).

Могут быть развиты различные приближенные и графические методы деления корней уравнения  $\Delta(\omega^2) = 0$ , аналогичные развитым в работе (3). В работе (2) рассматривалось уравнение, подобное уравнению для случая одной степени свободы твердого тела и была изучена асимптотика его корней. В данном случае аналогичные оценки могут быть получены для любого  $n$ . Для этого оказывается важной следующая лема.

**Теорема 6.** Мероморфная функция  $\Delta(\omega^2)$  имеет только простые нули.

5. Система уравнений (1) может быть использована для изучения разнообразных свойств теории удара. Приведем здесь лишь один результат. Пусть на поверхности жидкости плавают только два тела. Всегда можно выбрать момент инерции одного из тел и нанести по нему удар так, что оно останется в покое, а другое тело приобретет некоторую скорость, причем не только поступательную, но и вращательную. Более того, существует целый конус таких возможных направлений удара. Ему соответствуют два конуса возможных поступательных и вращательных движений второго тела.

Полученные результаты могут оказаться полезными при построении динамической теории качки судов в ограниченной акватории (внутри бухты или в канале).

Вычислительный центр  
Академии наук СССР

Поступило  
14 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. А. Пержняко, Прикладн. матем. и мех., 20, № 3 (1956). <sup>2</sup> Н. Н. Моисеев, Матем. сборн., 34, № 1 (1953). <sup>3</sup> Н. Н. Моисеев, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1954). <sup>4</sup> С. Г. Крейн, Н. Н. Моисеев, Прикладн. матем. и мех., № 2 (1957).





МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. Г. БЕЛКИНА

АСИМПТОТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СФЕРОИДАЛЬНЫХ  
ФУНКЦИЙ С АЗИМУТАЛЬНЫМ ИНДЕКСОМ  $m = 1$

(Представлено академиком В. А. Фоком 20 II 1957)

. Пусть дано уравнение вида

$$Y'' + c^2 p(\eta) Y = 0, \quad c \gg 1, \quad (1)$$

функция  $p(\eta)$  имеет  $n$  полюсов 1-го порядка и нулей в точках  $\eta_k$ .  
Тогда, далее, удастся подобрать «эталонное» (1) уравнение

$$y'' + P(\varphi) y = 0, \quad (2)$$

независимые решения которого  $y_1(\varphi)$  и  $y_2(\varphi)$  известны, причем полюсы  
или  $\varphi_k$  коэффициента  $P(\varphi)$  могут быть поставлены во взаимно-одно-  
значное и монотонное соответствие с  $\eta_k$  так, чтобы полюсам соответство-  
вали нули, а нулям — нули того же порядка. Тогда имеет место  
асимптотическое представление общего решения уравнения (1) ( $B_1$  и  $B_2$  —  
произвольные постоянные).

$$Y(\eta) = \sqrt[4]{\frac{P(\varphi(\eta))}{p(\eta)}} \{B_1 y_1[\varphi(\eta)] + B_2 y_2[\varphi(\eta)]\}, \quad (3)$$

связь независимых переменных  $\varphi = \varphi(\eta)$  задается соотношением

$$\int_{\varphi_k}^{\varphi} \sqrt{P(\varphi)} d\varphi = c \int_{\eta_k}^{\eta} \sqrt{p(\eta)} d\eta \quad (4)$$

дополнительными условиями

$$\int_{\varphi_k}^{\varphi_i} \sqrt{P(\varphi)} d\varphi = c \int_{\eta_k}^{\eta_i} \sqrt{p(\eta)} d\eta \quad (i = 1, 2, \dots, k-1, k+1, \dots, n). \quad (5)$$

Функция  $\varphi = \varphi(\eta)$  переводит соответствующие  $\eta_k$  и  $\varphi_k$  друг в друга,  
т. е.  $\varphi'(\eta_i) \neq 0$ ,  $\varphi'(\eta_i) \neq \infty$ . Условиям (5) можно удовлетворить, если  
коэффициент  $P(\varphi)$  содержит  $n-1$  свободный параметр (ср. (1,2)).

Функция  $Y(\eta)$ , связанная с угловой сфероидальной функцией  
 $S_{1,1}(c, \eta)$  (3) соотношением

$$Y(\eta) = \sqrt{1 - \eta^2} S_{1,1}^{(1)}(c, \eta), \quad (6)$$

удовлетворяет уравнению (1) с коэффициентом при  $Y$

$$p(\eta) = 1 + \frac{\beta}{1 - \eta^2}, \quad \beta = \kappa - 1 + \frac{2}{c^2}, \quad (7)$$

где  $\kappa$  связано с постоянной разделения  $A$ , введенной в (3), формулой

$$A = -c^2 \kappa - 2. \quad (8)$$

Функция  $Y(\eta)$  конечна в интервале  $(-1, 1)$  и на концах его обращается в нуль.

Так как уравнение (1) и граничные условия симметричны относительно  $\eta = 0$ , то собственные функции уравнения четны или нечетны, и можно ограничиться рассмотрением интервала  $(0, 1)$  с граничными условиями (ср. (1))

$$\begin{aligned} Y(1) = 0, \quad Y'(0) = 0 & \quad (\text{для четных } Y), \\ Y(1) = 0, \quad Y = (0) & \quad (\text{для нечетных } Y). \end{aligned}$$

Функция (7) имеет полюс первого порядка при  $\eta = 1$  и нуль в точке  $\eta_1 = +\sqrt{1+\beta}$ , действительный при  $\beta \geq -1$ . При  $\beta < 0$  нуль  $\eta_1$  расположен внутри интервала  $(0, 1)$ , при  $\beta > 0$  — вне этого интервала, а при  $\beta = 0$  сливается с полюсом, и функция  $p(\eta)$  обращается в константу.

3. В качестве эталонного возьмем уравнение (2) с коэффициентами при  $y$

$$P(\varphi) = 1 + \frac{b}{\varphi},$$

учитывающим все особенности функции  $p(\eta)$ . Решениями этого уравнения являются вырожденные гипергеометрические функции с индексом  $k = -i\frac{b}{2}$ ,  $m = \frac{1}{2}$  от аргумента  $2i\varphi$  (см., например, (4), гл. 16). Следовательно,  $\varphi = \varphi(\eta)$  задается соотношением

$$\int_{\varphi_1}^{\varphi} \sqrt{P(\varphi)} d\varphi = c \int_{\eta}^{\eta_1} \sqrt{P(\eta)} d\eta$$

при дополнительном условии (5), ставящем в соответствие полюсы функций  $p(\eta)$  и  $P(\varphi)$  и позволяющим связать параметры  $b$  и  $\beta = -(1 - \dots)$

Граничному условию при  $\eta = 1$  удовлетворяет решение

$$Y(\eta) = B \sqrt[4]{\frac{P(\varphi)}{p(\eta)}} M_{-i\frac{b}{2}, \frac{1}{2}}(2i\varphi).$$

Пользуясь асимптотическим представлением по методу В. В. К.

$$\begin{aligned} & M_{-i\frac{b}{2}, \frac{1}{2}}(2i\varphi) = \\ & = \frac{2ie^{3\pi b/4}}{\sqrt[4]{P(\varphi)}} \sqrt{\frac{\operatorname{sh}(\pi b/2)}{\pi b/2}} \sin \left( \int_{\varphi_1}^{\varphi} \sqrt{P(\varphi)} d\varphi - \frac{b}{2} + \frac{b}{2} \ln \left( -\frac{b}{2} \right) - \operatorname{arc} \Gamma \left( 1 + i\frac{b}{2} \right) \right) \end{aligned}$$

справедливым для больших  $\varphi$ , но при произвольных  $b$ , получим из граничного условия при  $\eta = 0$  формулы для определения собственных значений  $\beta$

$$\begin{aligned} c \int_0^{\eta_1} \sqrt{p(\eta)} d\eta &= \left( l + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} - \operatorname{arc} \chi^-(b) \quad (b < 0, -1 < \beta \leq 0), \\ c \int_0^1 \sqrt{p(\eta)} d\eta &= \left( l + \frac{3}{2} \right) \frac{\pi}{2} - \operatorname{arc} \chi^+(b) \quad (b > 0, 0 \leq \beta < \infty). \end{aligned}$$

Здесь функции  $\chi^-(b)$  и  $\chi^+(b)$  определяются как отношение асимптотического представления  $\Gamma \left( 1 + i\frac{b}{2} \right)$  при  $b < 0$  и  $b > 0$  соответственно самому  $\Gamma \left( 1 + i\frac{b}{2} \right)$  (ср. (5), стр. 568—569)

$$\chi^-(b) = \frac{V \sqrt{-\pi b} \exp \left\{ \frac{b\pi}{4} + i \left[ \frac{b}{2} \ln \left( -\frac{b}{2} \right) - \frac{b}{2} - \frac{\pi}{4} \right] \right\}}{\Gamma \left( 1 + i \frac{b}{2} \right)} \quad (b < 0), \quad (15)$$

$$\chi^+(b) = \frac{V \sqrt{\pi b} \exp \left\{ -\frac{b\pi}{4} + i \left[ \frac{b}{2} \ln \frac{b}{2} - \frac{b}{2} + \frac{\pi}{4} \right] \right\}}{\Gamma \left( 1 + i \frac{b}{2} \right)} \quad (b > 0).$$

При  $\beta \rightarrow 0$  ( $b \rightarrow 0$ ) оба соотношения (14) переходят в точную формулу

$$c = (l + 1) \frac{\pi}{2} \quad (\beta = 0), \quad (16)$$

функция (12) — в точное решение уравнения (1) при  $\beta = 0$ . При  $b \rightarrow -\infty$  ( $\beta < 0$ ) и при  $b \rightarrow \infty$  ( $\beta > 0$ ) соотношения (14) принимают вид

$$c \int_0^{\eta_1} \sqrt{p(\eta)} d\eta = \left( l + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} \quad (b \rightarrow -\infty, \beta < 0); \quad (17)$$

$$c \int_0^1 \sqrt{p(\eta)} d\eta = \left( l + \frac{3}{2} \right) \frac{\pi}{2} \quad (b \rightarrow \infty, \beta > 0). \quad (18)$$

Первое выражение можно получить, учитывая с помощью уравнения и

$$y'' - \varphi y = 0 \quad (19)$$

что корень  $\eta_1$  при  $\eta_1 < 1$ , а второе с помощью уравнения

$$y'' + \frac{1}{\varphi} y = 0, \quad y = \sqrt{\varphi} J_1(2\sqrt{\varphi}) \quad (20)$$

Таблица 1

Значения  $\kappa_l = \beta_l + 1 - \frac{2}{c^2}$

c = 3			c = 5			c = 7		
точные значения	по формулам (14)	по функциям Эйри (выше черты) и по функциям Бесселя (ниже черты)	точные значения	по формулам (14)	по функциям Эйри (выше черты) и по функциям Бесселя (ниже черты)	точные значения	по формулам (14)	по функциям Эйри (выше черты) и по функциям Бесселя (ниже черты)
0,1672	0,166	0,097	0,1340	0,1331	0,115	0,1084	0,1079	0,099
0,8395	0,8397	0,977	0,5057	0,5054	0,471	0,3759	0,3757	0,363
1,5820	1,584	1,581	0,8559	0,8560	0,771	0,6232	0,6234	0,602
2,4898	2,493	2,508	1,2169	1,2171	1,251	0,8549	0,8550	0,810
3,6060	3,610	3,568	1,6263	1,6268	1,626	1,0857	1,0858	1,102
4,9413	4,947	4,945	2,1069	2,1076	2,116	1,3356	1,3358	1,347
6,4978	6,504	6,454	2,6659	2,6670	2,655	1,6194	1,6196	1,618
8,2762	8,284	8,276	3,3049	3,3062	3,319	1,9430	1,9433	1,948
10,2766	10,285	10,230	4,0240	4,0257	4,010	2,3078	2,3082	2,303
			4,8234	4,8252	4,825	2,7140	2,7146	2,717
						3,1614	3,1621	3,155
						3,6500	3,6507	3,652
						4,1796	4,1805	4,173
						4,7507	4,7513	4,7511



( $J_1$  — функция Бесселя), учитывающего при  $\eta_1 > 1$  только полюс функции  $p(\eta)$ , если нули функций  $v(\varphi)$ ,  $v'(\varphi)$ ,  $J_1(\varphi)$ ,  $J_1'(\varphi)$  заменить их приближенными значениями<sup>(6)</sup>.

При  $\beta \rightarrow 0$  формулы (17) и (18) теряют силу, т. е. представления с помощью функций Эйри и Бесселя справедливы лишь когда корень достаточно далек от полюса  $\eta = 1$ .

Собственные значения  $\kappa_l(c)$  в табл. 1 вычислены: 1) по точным формулам; 2) по приближенным соотношениям с помощью вырожденных гипergeометрических функций (14); 3) по функциям Эйри (17); 4) по функциям Бесселя. В последнем случае корни  $J_1(\varphi)$  и  $J_1'(\varphi)$  не заменялись их приближенными значениями, что дает лучшие результаты. Для функций Эйри формула (17) лучше, чем формула с точными корнями  $v(\varphi)$  и  $v'(\varphi)$ .

Пользуюсь случаем поблагодарить В. А. Фока и Л. А. Вайнштейна за ценные советы.

Поступило  
8 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Дородницын, Усп. матем. наук, 7, в. 6 (52), 3 (1952). <sup>2</sup> М. И. Прушак, ДАН, 50, 147 (1945). <sup>3</sup> J. A. Stratton, P. M. Morse, L. J. Collins, R. A. Nutner, Elliptic Cylinder and Spheroidal Wave Functions, USA, 1941. <sup>4</sup> Е. Уиттекер, Г. Н. Ватсон, Курс современного анализа, ч. II, М.—Л., 1940. <sup>5</sup> В. А. Фок, Радиотехника и электроника, в. 5, 560 (1956). <sup>6</sup> В. А. Фок, Таблицы функций Эйри, 1945.

Э. А. АРИНШТЕЙН

## К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 12 II 1957)

В работе <sup>(1)</sup> на основе метода Н. Н. Боголюбова была построена статистическая теория кристаллизации однокомпонентных систем. Разработанный в этой работе метод допускает обобщение на случай многокомпонентных систем короткодействующими силами. В этом случае функции распределения определяются производящим функционалом

$$\mathcal{L}(u_\alpha) = \int D\Pi (1 + v_\alpha u_\alpha(i)) dq_i,$$

содержащим  $n$  вспомогательных функций  $u_\alpha$ ,  $\alpha = 1, \dots, n$ , где  $n$  — число компонент <sup>(2)</sup>. Функциональное уравнение для этого функционала примет вид

$$\frac{\delta \mathcal{L}(u_\alpha)}{\delta u_\alpha(1)} = (z_\alpha v_\alpha) \mathcal{L} \left( u_\beta(i) (1 + f_{1i}^{\alpha\beta}) + \frac{1}{v_\alpha} f_{1i}^{\alpha\beta} \right). \quad (1)$$

Уравнение для производящего функционала корреляционных функций  $\ln \mathcal{L}$  получим, взяв логарифмическую функциональную производную уравнения (1):

$$\frac{\delta^2 W(u)}{\delta u_{\alpha_1}(1) \delta u_{\alpha_2}(2)} = \frac{\delta W(u)}{\delta u_{\alpha_1}(1)} \left\{ \frac{\delta W u_\beta(i) (1 + f_{1i}^{\alpha_1\beta}) + \frac{1}{v_{\alpha_1}} f_{1i}^{\alpha_1\beta}}{\delta u_{\alpha_1}(2)} - \frac{\delta W(u)}{\delta u_{\alpha_2}(2)} \right\}. \quad (2)$$

Так же, как это было сделано в <sup>(1)</sup>, с помощью дальнейшего функционального дифференцирования и последовательных подстановок можно выразить все функции распределения через одинарные функции  $F_\alpha(i)$  и эти для одинарных функций уравнения

$$\ln \frac{F_{\alpha_1}(1)}{z_{\alpha_1} v_{\alpha_1}} = \sum_{\Sigma s=1}^{\infty} \frac{1}{s_1! \dots s_n! v_1^{s_1} \dots v_n^{s_n}} \times \\ \times \int K_{\alpha_1 \dots \alpha_{\Sigma+1}}(1, \dots, \Sigma s + 1) F_{\alpha_2}(2) \dots F_{\alpha_{\Sigma+1}}(\Sigma + 1) dq_2 \dots dq_{\Sigma+1}. \quad (3)$$

где  $s_1, \dots, s_n$  показывают, сколько раз встречается соответствующий индекс среди индексов  $\alpha_1, \dots, \alpha_{\Sigma+1}$ . Система (3) эквивалентна задаче на нахождение экстремума функционала

$$A(F_\alpha) = \vartheta \left\{ \sum_\alpha \frac{v}{v_\alpha} \langle F_\alpha(1) \ln F_\alpha(1) \rangle_{\text{cp}} - \right. \\ \left. \sum_{s=2}^{\infty} \frac{v}{s_1! \dots s_n! v_1^{s_1} \dots v_n^{s_n}} \frac{1}{V} \int K_{\alpha_1 \dots \alpha_\Sigma}(1, \dots, \Sigma) F_{\alpha_1}(1) \dots F_{\alpha_\Sigma}(\Sigma) dq_1 \dots dq_\Sigma - \right. \\ \left. - \sum_\alpha \frac{v}{v_\alpha} \ln \frac{(2\pi m_\alpha \vartheta)^{1/2} v_\alpha}{h^3} \right\} \quad (4)$$

при дополнительных условиях  $\langle F_\alpha(1) \rangle_{\text{ср}} = 1$ . Здесь  $1 + (z_\alpha v_\alpha)$  — множители Лагранжа,  $1/v = \sum_\alpha 1/v_\alpha$ ; функция с одним индексом означает

одинарную функцию распределения для соответствующей компоненты.

Функционал  $A(F_\alpha)$  является, так же как в (1), удельной свободной энергией. Проверка термодинамических тождеств  $p = -\partial A / \partial v$ ,  $E = -\partial^2 A / \partial \theta^2$  проводится так же, как в (1), с тем единственным отличием, что вводится несколько бинарных функций  $F_{\alpha_1 \alpha_2}(i, j)$ .

Выражение (4) для свободной энергии позволяет решить вопрос о кристаллизации многокомпонентных систем. Рассмотрим пример двухкомпонентной системы.

Вопрос о возникновении твердых растворов одной компоненты в другой сводится к задаче на определение периодического решения для  $F_1$  при  $F_2 \equiv 1$  (либо наоборот), что идентично задаче, рассмотренной в (1). Ввиду зависимости термодинамических функций от концентрации компонент кристаллической решетки, кривая ликвидуса и кривая солидуса могут различаться (см., например, (3)).

Рассмотрим образование бинарного кристалла определенного состава и структуры, например кристалла типа  $\beta$ -латуни: простая кубическая решетка атомов одного сорта, центрированная атомами другого сорта. Функцию распределения возьмем в виде суммы гауссовых распределений (1):

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{v}{(2\pi)^{3/2}} \left\{ \frac{1+\xi}{r_1^3(\xi)} \sum_l \exp \left[ -\frac{(r-r_l)^2}{2r_1^2(\xi)} \right] + \frac{1-\xi}{r_1^3(-\xi)} \sum_l \exp \left[ -\frac{(r-r_l-r')^2}{2r_1^2(-\xi)} \right] \right\} = \\ &= \sum_l \exp [i(\mathbf{k}_l \mathbf{r})] \left\{ \left[ \frac{1+\xi}{2} \exp \left( -\frac{1}{2} k_l^2 r_1^2(\xi) \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1-\xi}{2} \exp \left( -\frac{1}{2} k_l^2 r_1^2(-\xi) \right) \right] \cos \frac{(\mathbf{k}_l \mathbf{r}')}{2} - \right. \\ &\quad \left. - i \left[ \frac{1+\xi}{2} \exp \left( -\frac{1}{2} k_l^2 r_1^2(\xi) \right) - \frac{1-\xi}{2} \exp \left( -\frac{1}{2} k_l^2 r_1^2(-\xi) \right) \right] \sin \frac{(\mathbf{k}_l \mathbf{r}')}{2} \right\}, \quad (5) \\ F_2 &= \frac{v}{(2\pi)^{3/2}} \left\{ \frac{1-\xi}{r_2^3(-\xi)} \sum_l \exp \left[ -\frac{(r-r_l)^2}{2r_2^2(-\xi)} \right] + \frac{1+\xi}{r_2^3(\xi)} \sum_l \exp \left[ -\frac{(r-r_l-r')^2}{2r_2^2(\xi)} \right] \right\} = \\ &= \sum_l \exp [i(\mathbf{k}_l \mathbf{r})] \left\{ \left[ \frac{1+\xi}{2} \exp \left( -\frac{1}{2} k_l^2 r_2^2(\xi) \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1-\xi}{2} \exp \left( -\frac{1}{2} k_l^2 r_2^2(-\xi) \right) \right] \cos \frac{(\mathbf{k}_l \mathbf{r}')}{2} + \right. \\ &\quad \left. + i \left[ \frac{1+\xi}{2} \exp \left( -\frac{1}{2} k_l^2 r_2^2(\xi) \right) - \frac{1-\xi}{2} \exp \left( -\frac{1}{2} k_l^2 r_2^2(-\xi) \right) \right] \sin \frac{(\mathbf{k}_l \mathbf{r}')}{2} \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь  $\mathbf{r}'$  — вектор сдвига двух простых решеток Браве;  $\xi$  — степень упорядоченности (3). При подстановке (5) и (6) в (4) и суммировании по обратной решетке все произведения нечетного числа функций  $\sin \frac{(\mathbf{k}_l \mathbf{r}')}{2}$  (для одинаковых и различных  $\mathbf{k}_l$ ) выпадут, и, разлагая  $r_1$  и  $r_2$  по  $\xi$ , получим для свободной энергии выражение

$$\begin{aligned} A_T &= A_{\text{ж}} - 6\theta \{ [(\sigma_{11}(k) - 1)(1 + \alpha)^2 x^2 - 2\sigma_{12}(k)(1 + \alpha)(1 + \beta)xy + \\ &+ (\sigma_{22}(k) - 1)(1 + \beta)^2 y^2] \varepsilon^2 + 2[(\sigma_{11}(k\sqrt{2}) - 1)(1 - \xi^2 + (1 + \alpha)^2 \xi^2)^2 x^4 + \\ &+ 2\sigma_{12}(k\sqrt{2})(1 - \xi^2 + (1 + \alpha)^2 \xi^2)(1 - \xi^2 + (1 + \beta)^2 \xi^2) x^2 y^2 + \\ &+ (\sigma_{22}(k\sqrt{2}) - 1)(1 - \xi^2 + (1 + \beta)^2 \xi^2)^2 y^4] + \dots \}. \quad (7) \end{aligned}$$



чины  $x, y, \alpha, \beta, \xi$ , где  $\exp\left(-\frac{k^2 r_1^2(\xi)}{2}\right) = x(1 + \alpha\xi)$ ,  $\exp\left(-\frac{k^2 r_2^2(\xi)}{2}\right) = (1 + \beta\xi)$ , являются вариационными параметрами в разложении функционала  $A(F)$ . Интегралы  $\sigma_{ij} = \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty K_{ij}(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr$  отличаются от интегралов, введенных в (1), тем, что ядра зависят от индексов компонент. Даже не решая полной системы уравнений, определяющей равновесие сплава и величину вариационных параметров, можно найти условия, при которых возможна непрерывная кристаллизация. В окрестности точек непрерывной кристаллизации величины  $x, y$  являются малыми, в окрестности точек непрерывного упорядочивания малой будет величина  $\xi$ . Кристаллизация наступает, если  $A_T \leq A_{ж}$ . Степень упорядоченности  $\xi$  равна нулю, если квадратичная форма  $(k-1)u^2 - 2\sigma_{12}(k)uv + (\sigma_{22}(k)-1)v^2$  будет определительно-отрицательной для чего должны выполняться условия

$$\sigma_{11}(k) < 1; (\sigma_{11}(k) - 1)(\sigma_{22}(k) - 1) > \sigma_{12}^2(k). \quad (8)$$

Из (8) следует, что одновременно  $\sigma_{22}(k) < 1$ . Если при этом форма  $(k\sqrt{2}-1)\omega^2 + 2\sigma_{12}(k\sqrt{2})\omega t + (\sigma_{22}(k\sqrt{2})-1)t^2$  будет также отрицательной в области положительных значений  $\omega$  и  $t$ , то кристаллическая структура отсутствует. Для этого, кроме условий (8), должны выполняться условия

$$\sigma_{11}(k\sqrt{2}) < 1; (\sigma_{11}(k\sqrt{2}) - 1)(\sigma_{22}(k\sqrt{2}) - 1) > \sigma_{12}^2(k\sqrt{2}), \quad (9)$$

и, если второе из условий (9) нарушается, условия

$$\sigma_{11}(k\sqrt{2}) < 1; \sigma_{22}(k\sqrt{2}) < 1; \sigma_{12}(k\sqrt{2}) < 0. \quad (10)$$

Нарушения условий (8) при выполнении условий (9) или (10) приводит к непрерывной кристаллизации в упорядоченную структуру. Точки такого перехода определяются уравнением

$$(\sigma_{11}(k) - 1)(\sigma_{22}(k) - 1) - \sigma_{12}^2(k) = 0. \quad (11)$$

Если, наоборот, нарушаются условия (9) и (10) при выполнении условий (8), то при положительности следующего члена разложения (7), не нарушающего  $\xi$ , произойдет непрерывная кристаллизация в неупорядоченную структуру в точках, подчиняющихся уравнению

$$(\sigma_{11}(k\sqrt{2}) - 1)(\sigma_{22}(k\sqrt{2}) - 1) - \sigma_{12}^2(k\sqrt{2}) = 0. \quad (12)$$

Уравнения (11) и (12) определяют в плоскости  $v, T$  две кривые. В точке пересечения кривая (12) прекращается, а кривая (11) переходит в кривую перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние. Разложение (7) содержит только четные степени параметра упорядочения  $\epsilon$ , что приводит к результатам, известным из термодинамической теории фазовых переходов второго рода, развитой Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем (3).

Томский  
инженерно-строительный институт

Поступило  
12 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Э. А. Ариштейн, ДАН, **112**, № 4 (1957).  
Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946.  
Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, 1951.

Г. П. БОРОВИКОВА и М. И. КОРСУНСКИЙ

# ЛИНИИ $L\beta_3$ и $L\beta_4$ В СПЕКТРЕ ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 6 II 1957)

$L$ -серия характеристического спектра германия изучалась в цел. ряде работ (<sup>1-3</sup>), выполненных еще в 1921—1937 гг. Эти работы выпонялись в основном на выссковакуумных рентгеновских спектрографах фокусировкой по Брэггу. В качестве анализатора рентгеновских луч использовался плоский кристалл слюды. Применялась металлическая рентгеновская трубка с первичным методом возбуждения. В работе Гвиенера использовалась ионная трубка с водородным охлаждением. В результате проведенных исследований были обнаружены и изучены следующие диаграммные и недиаграммные линии  $L$ -серии германия:  $L\alpha_{1,2}$ ,  $L\beta_1$ ,  $L\gamma$  и  $L\alpha'$ ,  $L\alpha''$ ,  $L\alpha'''$ ,  $L\beta'$ ,  $L\beta''$ . Из приведенного перечня спектральных линий видно, что  $L$ -серия германия была изучена недостаточно полно. В частности, в спектре  $L$ -серии германия не были обнаружены линии  $L\beta_3$  и  $L\beta_4$ . Известно, что линия  $L\beta_3$  соответствует переходу  $L_I \rightarrow M_{III}$ , линия  $L\beta_4$  — переходу  $L_I \rightarrow M_{II}$ . В оболочке атома германия в нормальном состоянии электроны распределяются по уровням следующим образом:

$$\begin{array}{cccccccc} (1s)^2 & (2s)^2 & (2p)^6 & (3s)^2 & (3p)^6 & (3d)^{10} & (4s)^2 & (4p)^2 \\ K & L_I & L_{II-III} & M_I & M_{II-III} & M_{IV-V} & N_I & N_{II-III} \end{array}$$

Уровень  $M_{II-III}$  у германия, следовательно, является внутренним и полностью заполненным. Линия  $K\beta_{1,3}$ , соответствующая переходу  $K \rightarrow M_{II-III}$ , найдена и длина волны ее достаточно точно измерена. Становится неясным, почему в  $L$ -спектре германия отсутствуют линии, соответствующие переходам  $L_I \rightarrow M_{III}$  и  $L_I \rightarrow M_{II}$ . Настоящая работа была проведена с целью обнаружения линий, соответствующих указанным переходам (линии  $L\beta_3$  и  $L\beta_4$ ), измерения их длин волн и оценки интенсивности.

**Аппаратура и методы исследования.** Рентгеновский спектр  $L$ -серии германия получался с помощью трубки типа Красникова (<sup>4</sup>) для флуоресцентного анализа. Однако мы не можем утверждать, что спектр является чисто флуоресцентным, так как на вторичный анод все время попадало незначительное количество электронов. Прямой ток составлял  $1/20$  общего тока через трубку и был равен 0,5 ма. Такой малый ток при широким фокусе и при интенсивном охлаждении проточной водой не мог значительно разогреть вторичный анод, на котором помещалось исследуемое вещество. Температура исследуемого вещества измерялась термопарой, находящейся в непосредственном соприкосновении с анодом. В наших опытах температура германия не превышала 50°. Первичный анод трубки покрывался алюминиевой пластинкой. Основным возбуждающим излучением было излучение  $K\alpha_1 K\alpha_2$  линий с длинами волн 8321,37 и 8323,82 Å. Вследствие расположения вторичного анода вблизи кристалла внутри фокусного круга все фокусное пятно принимало участие в образовании спектра. Трубка работала при 5—3,5 кв и 10 ма, экспозиция от 9 до 12 час. Разложение рентгеновского излучения в спектр производилось с помощью высоковакуумного светосильного спектрографа с изогнутым кристаллом.

ды. Размеры кристалла  $10 \times 40$  мм, радиус изгиба 990 мм. Вакуум-строграф был общим с вакуумом рентгеновской трубки и был равен  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Фотографирование спектра производилось на фотопленке Agfa Isopan F. Пленка предохранялась от засвечивания алюминиевой фольгой толщиной около 2 м. Спектры фотометрировались на регистрирующем микрофотометре МФ-4.

**Результаты измерений.** Возможное значение длины волны германия было определено путем интерполяции, т. е. построения зависимости  $\lambda = f(z)$ , и оно оказалось равным 9570 X. Для исследования чистый монокристаллический германий помещался на место вторичного анода рентгеновской трубки. При фотографировании рентгеновского спектра, целью обнаружения линий  $L\beta_{3,4}$ , спектрограф фокусировался на линию 570 X. На всех снимках этой части спектра, получаемых при различных условиях возбуждения, обнаруживались две линии, расположенные близко друг к другу (рис. 1). Были измерены длины обнаруженных линий, они оказались равными 9561 и 9620 X. Расчет длин волн производился по дифракционным фотограммам. Линейная дисперсия в рассматриваемой области спектра была равна 35,4 м. Линиями сравнения служили линии  $K\alpha_1$  и  $K\beta_1$  кальция в третьем порядке. Кальций был взят в виде осадка  $\text{CaCO}_3$ . При расчете длин волн вводилась поправка на дисперсию от закона Вульфа — Брегга. Температурная поправка была меньше 0,1 X, а потому не принималась во внимание. Ошибка при определении длины волны была не больше 2 X.

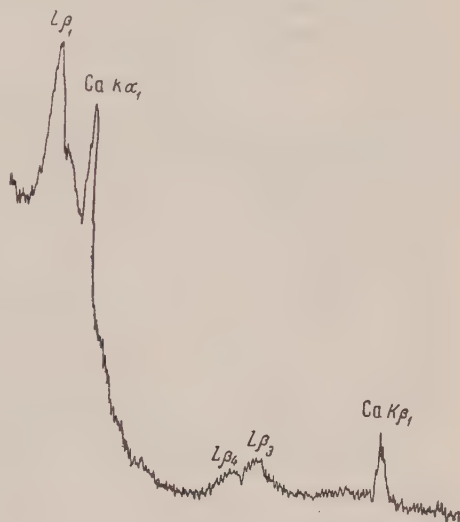


Рис. 1

Сопоставление измеренных значений длин волн со значениями известных длин волн для всех элементов (во всех возможных порядках) показало, обнаруженные линии принадлежат германию. Это подтверждается и тем фактом, что исследуемые образцы монокристаллического германия обладали высокой степенью чистоты. Из микрофотограммы, представленной на рис. 1, видно, что коротковолновая линия интенсивнее, чем длинноволновая. Из литературных данных известно, что в дублете  $L\beta_3 L\beta_4$  коротковолновая линия  $L\beta_3$ , соответствующая переходу  $L_1 \rightarrow M_{III}$ , является наиболее интенсивной, ее интенсивность приблизительно в 1,5 раза больше интенсивности длинноволновой линии  $L\beta_4$ , соответствующей переходу  $L_1 \rightarrow M_{II}$ . Значение длины волны коротковолновой линии наиболее близко к значению длины волны  $L\beta_3$ , определенному интерполяцией. На основании этого более интенсивная линия с длиной волны в 9561 X нами была принята за  $L\beta_3$  германия, линия же с длиной волны в 9620 X принята за  $L\beta_4$ . Следует отметить, что при такой трактовке обнаруженных линий дублетное расстояние у германия оказывается несколько завышенным. У элементов, расположенных выше германия, начиная с 37Rb, различие в длинах волн линий, составляющих дублет  $L\beta_3 L\beta_4$ , равно 35 X. Найденное нами значение составляет 59 X. Однако надо иметь в виду, что германий находится недалеко от группы элементов, у которых завершалась застройка  $M$ -оболочки, а поэтому у этой группы элементов расстояние между уровнями  $M_{II}$  и  $M_{III}$  может оказаться несколько большим обычного значения, присущего более тяжелым элементам.



Соотношение интенсивностей  $L_{\beta_1}$  и  $L_{\beta_3}$   $L_{\beta_4}$  установить трудно, так как наблюдалась значительная разница в плотностях почернения сравниваемых линий. При плотности  $L_{\beta_3}$   $L_{\beta_4}$ , достаточной для фотометрирования, линия  $L_{\beta_1}$  оказывается передержанной (перезэкспонированной). Поэтому соотношение интенсивностей линий  $L_{\beta_3}$ ,  $L_{\beta_4}$  и  $L_{\beta_1}$  нами только оценено путем перерасчета интенсивности  $L_{\beta_1}$ , исходя из данных о времени экспозиции снимка, на котором имеются линии  $L_{\beta_3}$ ,  $L_{\beta_4}$  и  $L_{\beta_1}$ , и снимка, на котором плотность почернения линии  $L_{\beta_1}$  равна 0,44. Отношение  $IL_{\beta_3} : IL_{\beta_1}$  по этой оценке оказалось равным 0,127. Как видно из полученных данных, интенсивность линии  $L_{\beta_3}$ , а следовательно, и  $L_{\beta_4}$ , очень мала. В силу такой малой интенсивности линий и значительного фона при первичном методе исследования авторам более ранних работ, по-видимому, не удалось наблюдать эти линии.

Харьковский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
5 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Hjalmar, Zs. f. Phys., 7, 341 (1921). <sup>2</sup> R. Thoraеus, Phil. Mag. (7), 2, 100 (1926). E. Gwinner, Zs. f. Phys., 108, H. 7—8, 523 (1938). <sup>4</sup> А. И. Красников, Зав. лаб., 4—5 (1939).

А. И. ЗАХАРОВ и О. П. МАКСИМОВА

## ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 11 II 1957)

Применение нейтронного облучения как нового эффективного средства воздействия на состояние вещества (<sup>1-4</sup>) представляет интерес не только как средство изменения структурного состояния, обуславливающее определенное изменение свойств металлов и сплавов (<sup>5-8</sup>), но, очевидно, не в меньшей степени, как метод исследования природы фазовых превращений (метод предварительного воздействия на состояние исходной фазы, обуславливающей определенное изменение ее устойчивости и кинетики последующих фазовых переходов). Нам представляется перспективным использование этого метода для изучения превращений мартенситного типа. Закономерное прямого ориентированное перемещение атомов при мартенситном переходе обуславливает его исключительно высокую чувствительность ко всякого рода нарушениям в строении кристаллической решетки исходной аустенитной фазы. Протекание же превращения в области сравнительно низких температур должно позволить изучать кинетику при температурах, обеспечивающих по возможности полное сохранение приобретенных радиационных нарушений.

Общая картина радиационных нарушений, возникающих в кристаллической решетке металлов и сплавов при упругом соударении быстрых нейтронов с ядрами атомов, весьма сложна. При облучении одновременно могут возникать дефекты различного характера, обладающие неодинаковой устойчивостью. Предполагается, что нарушения, обладающие относительно малой устойчивостью, представляют собой большие и равные по величине концентрации атомов внедрения и вакансий. Структурные изменения, обладающие относительно высокой устойчивостью, связывают с образованием дефектов более макроскопического и сложного характера, появляющихся вследствие локального оплавления и перекристаллизации отдельных довольно крупных зон (<sup>3,10-12</sup>).

В настоящем исследовании предпринята первая попытка применения нейтронного облучения для исследования мартенситных превращений. Изучались стали и сплавы, на которых ранее было подробно изучено влияние предварительной пластической деформации на мартенситное превращение (<sup>13,14</sup>): среднеуглеродистая марганцевая сталь 50Г8 (0,48% С; 7,7% Мп; 2% Си;  $T_m = -10^\circ$ ); высокоуглеродистая марганцевая сталь 140Г4 (0,40% С; 4,0% Мп;  $T_m = -94^\circ$ ); среднеуглеродистая никелевая сталь Н21 (0,50% С; 21,0% Ni;  $T_m = -28^\circ$ ) и сплавы железо — никель — марганец: Н23Г3 (0,025% С; 22,7% Ni; 2,88% Мп;  $T_m = -20^\circ$ ) и Н22Г3 (0,020% С; 22,4% Ni; 3,48% Мп;  $T_m = -39^\circ$ ).

Облучение образцов ( $2 \times 3 \times 24$  мм) осуществлялось в активной зоне быстрого физического реактора с тяжелой водой (<sup>15</sup>) вблизи урановых стержней \* после предварительной термической обработки, заключавшейся в от-

\* В процессе облучения температура образцов повышалась не более, чем до  $40^\circ$ .

жиге в вакууме при  $1100^{\circ}$  в течение 10 час. Одна партия о разцов была облучена в течение 100 час., другая — в течение 200 час. Суммарный поток нейтронов был порядка  $10^{17}$  н/см<sup>2</sup>. Изменение устойчивости аустенита оценивалось по ходу магнитометрических кривых глубокого охлаждения и нагрева.

В результате исследования установлено, что предварительное облучение нейтронами оказывает существенное влияние на устойчивость аустенита и

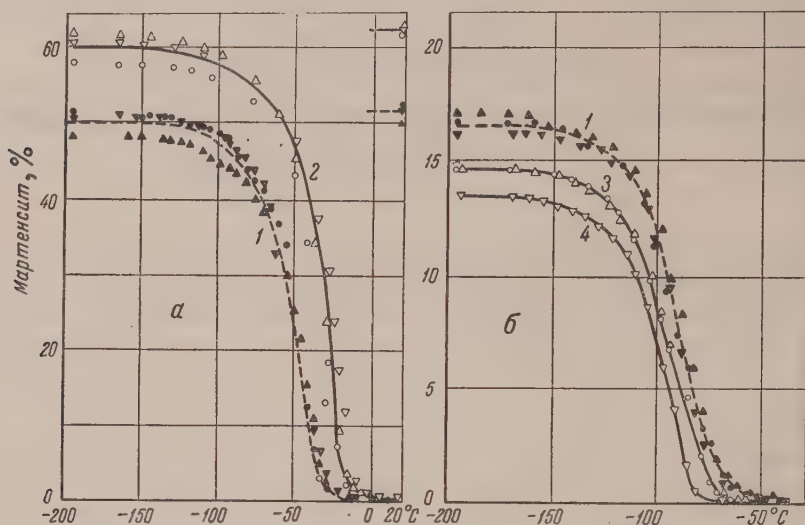


Рис. 1. Различный характер влияния облучения на мартенситное превращение: а — активизирующее влияние (сталь 50Г8), б — тормозящее влияние (сплав Н22ГЗ); 1 — без облучения, 2 — облучение 100 час., 3 — облучение 200 час., 4 — облучение 200 час., отжиг при  $100^{\circ}$  5 час.

отношению к мартенситному превращению. Это изменение устойчивости (выражающееся в изменении положения мартенситной точки и конечного эффекта превращения) носит в различных материалах различный характер.

В сталях, независимо от содержания углерода и характера легирования, облучение увеличивает интенсивность мартенситного превращения, происходящего при последующем глубоком охлаждении. Так, в стали 50Г8 облучение повышает температуру начала превращения на  $15^{\circ}$  и увеличивает эффект глубокого охлаждения на 10% (рис. 1 а). В никелевой стали 50Н облучение увеличивает количество мартенсита, возникающего при начальном «взрыве». На марганцевой стали 50Г8 (имеющей наивысшую мартенситную точку) получено также указание на возможность фазового перехода аустенит  $\rightarrow$  мартенсит непосредственно под влиянием облучения.

Иной характер воздействия облучения наблюдается в безуглеродистых сплавах железо — никель — марганец Н23ГЗ и Н22ГЗ. В этих сплавах облучение по обоим вариантам (в течение 100 и 200 час.) всегда оказывает на  $\gamma$ -фазу стабилизирующее влияние — снижает мартенситную точку, уменьшает интенсивность превращения (рис. 1 б).

Сопоставление полученных данных с результатами исследования пластической деформации (<sup>13,14</sup>) показывает, что во влиянии каждого из этих двух факторов имеется много общего: то своеобразное отношение, которое проявляет тот или иной материал к действию предварительной пластической деформации, в основных чертах совпадает с особенностями его поведения, обнаруженными после облучения (устойчивость изменяется в одном направлении).

Существует ли в сталях эффект торможения при относительно сильном воздействии облучением, подобно тому как это имеет место при пластич

кой деформации, или же облучение, в отличие от пластической деформации, всегда вызывает в сталях только активизацию аустенита? По этому вопросу получены некоторые данные, свидетельствующие о справедливости первого предположения: в стали 50Г8 замечено существование максимума активизации в зависимости от длительности облучения (увеличение времени облучения со 100 до 200 час. привело к уменьшению активизирующего эффекта более чем в два раза).

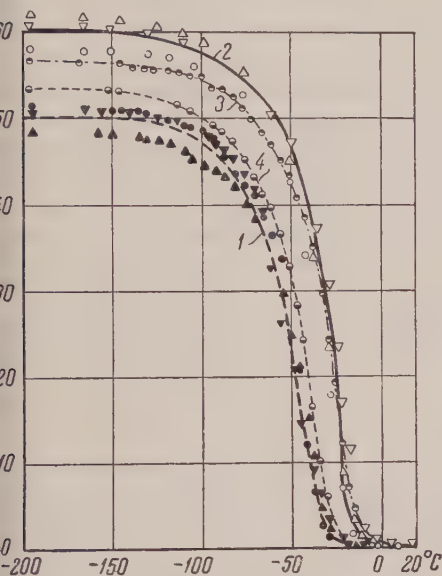


Рис. 2

рис. 2. Снятие активизирующего эффекта при вылеживании и низком отжиге стали 50Г8. 1 — без облучения; 2 — облучение 100 час., вылеживание 90 дней; 3 — облучение 100 час., вылеживание 330 дней; 4 — облучение 125 час., вылеживание 162 дня, отжиг при  $100^{\circ}\text{C}$  10 час.

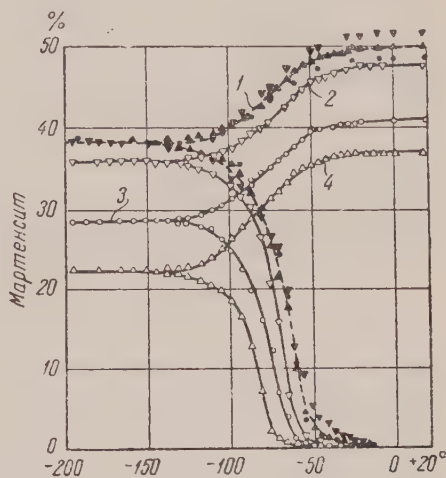


Рис. 3

рис. 3. Дополнительное повышение устойчивости  $\gamma$ -фазы при вылеживании облученного сплава H23ГЗ. 1 — без облучения; 2 — облучение 100 час., вылеживание 130 дней; 3 — облучение 100 час., вылеживание 334 дня; 4 — облучение 200 час., вылеживание 234 дня

Длительное вылеживание облученных образцов при комнатной температуре приводит к повышению устойчивости аустенита. Это затормаживающее влияние длительного вылеживания выражено в сталях в постепенном устранении активизирующего эффекта облучения (рис. 2), а в сплавах железо — никель — марганец в дополнительном повышении устойчивости аустенита (рис. 3). Аналогичное, но еще более сильное влияние оказывает отжиг при  $100^{\circ}\text{C}$  (рис. 2). Следовательно, влияние низкого отжига в облученных сталях аналогично тому, которое наблюдается после относительно малых, активизирующих деформаций ( $1^6$ ): в обоих случаях эффект активизации постепенно устраняется.

Рассмотрение всего комплекса полученных данных, сопоставление этих данных с картиной изменения устойчивости аустенита под влиянием пластической деформации ( $1^3, 1^4, 1^5$ ), а также существующие представления о природе радиационных нарушений ( $1^8, 10-12$ ) приводят к следующему заключению. Едва ли будет правильно считать, что эффект активизации, вызванной облучением, является в принципе присущим только сталям, а эффект торможения — только сплавам. Очевидно, в процессе облучения в металлах и сплавах одновременно развиваются структурные изменения, сказывающиеся на устойчивости аустенита в противоположных направлениях. Суммарный же эффект воздействия, т. е. обнаружение активизирующего или тормозящего эффекта, — зависит от общего потока нейтронов (определяющего степень радиационных нарушений) и от особенностей материала (упруго-пла-



стических свойств аустенита и др.). На более ранних стадиях облучения возникают, очевидно, преимущественно нарушения, благоприятно сказывающиеся на превращении, на более поздних вступают в силу структурные изменения, оказывающие противоположное влияние. На справедливость этого предположения указывает возникновение максимума активизации в стали.

Низкая температурная устойчивость активизирующего эффекта (устойчивость его в процессе вылеживания и отжига при  $100^\circ$ ) указывает на то, что он обусловлен образованием дефектов типа вакансии — внедрения, которые, как известно, способны восстанавливаться при весьма низких температурах (начиная с  $50^\circ$  К) (<sup>12</sup>). Благоприятное влияние таких нарушений на мартенситное превращение должно быть связано с возникновением упругих деформаций кристаллической решетки вокруг мест с повышенной концентрацией атомов внедрения и вакансий (<sup>5</sup>, <sup>10</sup>, <sup>12</sup>), поскольку известно, что напряжения в общем случае оказывают стимулирующее влияние на мартенситное превращение (уменьшают потенциальные барьеры, которые должны преодолевать атомы при фазовом переходе). Вероятность же развития значительных локальных напряжений должна быть тем больше, чем выше упругие свойства исходной аустенитной фазы. Именно поэтому, очевидно, эффект активизации ярко выражен в сталях.

Стабилизирующий эффект облучения обусловлен, по-видимому, образованием дефектов более сложного характера (<sup>3</sup>), которым, как известно, присуща высокая температурная устойчивость (<sup>8</sup>, <sup>10</sup>). Такие дефекты, согласно существующим представлениям, появляются при облучении в результате развития процессов дробления и разориентировки кристаллов и представляют собой комплексы мельчайших различно ориентированных кристалликов, образующихся в зонах локального плавления и рекристаллизации. Неупорядоченное состояние таких участков, малость размеров каждого входящего в комплекс кристаллика должны ограничивать возможности для возникновения и роста мартенситных кристаллов. Устранение этих дефектов и, соответственно, устранение стабилизирующего эффекта облучения возможны только при температурах, обеспечивающих протекание рекристаллизационных процессов.

Центральный научно-исследовательский институт  
черной металлургии

Поступило  
21 XI 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. Зейц, Сборн. переводов. Действие излучения на полупроводники и диэлектрики, 1954.
- <sup>2</sup> G. I. Dienes. Ann. Rev. Nuclear, 2, 187 (1953).
- <sup>3</sup> I. A. Brinman, J. Appl. Phys., 25, 961 (1954).
- <sup>4</sup> А. И. Захаров, Усп. физ. наук, 14, № 4, 525 (1955).
- <sup>5</sup> I. W. Marx, H. G. Cooper, I. W. Henderson, Phys. Rev., 88, 106 (1952).
- <sup>6</sup> A. W. McReynolds, W. Augustiniak, M. McKee, Phys. Rev., 94, 1917 (1954).
- <sup>7</sup> С. Т. Конобеевский, В. Н. Кутайцев, Н. Ф. Правдюк, Доклады советской делегации на международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 27.
- <sup>8</sup> В. И. Клименков, Ю. Н. Алексеенко, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Изд. АН СССР, 1955, стр. 322.
- <sup>9</sup> Г. В. Курдюмов, ЖТФ, 18, № 8, 999 (1948); Проблемы металловедения и физики металлов, в. 1, 132 (1949).
- <sup>10</sup> A. W. Overhauser, Phys. Rev., 90, 393 (1953).
- <sup>11</sup> A. W. Overhauser, Phys. Rev., 94, 1551 (1954).
- <sup>12</sup> H. G. Cooper, I. S. Kochler, I. W. Marx, Phys. Rev., 97, 599 (1955).
- <sup>13</sup> О. П. Максимова, А. И. Никонорова, ДАН, 8, № 2, 183 (1951).
- <sup>14</sup> О. П. Максимова, А. И. Никонорова, Г. К. Погорелов, Проблемы металловедения и физики металлов, в. 4, 144 (1955).
- <sup>15</sup> А. И. Алиханов, В. В. Владимирский, С. Я. Никитин, А. Д. Галанин, С. А. Гаврилова, М. А. Бургов, Реакторостроение и теория реакторов, Изд. АН СССР, М., 1955.
- <sup>16</sup> Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, А. И. Никонорова, ДАН, 114, № 4 (1957).

А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ

# К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ РАССМОТРЕНИЮ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ИОНИЗИРУЮЩИМИ ЧАСТИЦАМИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 22 XI 1956)

А. П. Жданов <sup>(1)</sup>, используя аналогию с задачей о свободном пробеге молекул, показал, что плотность  $\nu$  следа ионизирующей частицы в фотографическом слое дается формулой

$$\nu = \frac{C_{об}}{\pi d^3/6} \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3C_{об}}{2d} \quad (1)$$

$C_{об}$  — объемная концентрация AgHal в эмульсии;  $d$  — диаметр эмульсионного кристалла; принимаемого за шар). Как мы покажем, эта формула позволяет по-новому подойти к количественному рассмотрению процесса образования скрытого изображения при прохождении ионизирующей частицы через кристалл фотографической эмульсии. Необходимо только иметь в виду, что формула Жданова в той форме, как она написана выше, предполагает проявляемым каждый кристалл, задетый частицей. Если же проявляемыми являются лишь части кристаллов, то правая часть (1) должна быть дополнена множителем  $P$ , характеризующим вероятность проявления.

Для определения  $P$  примем, что прохождение частицы через кристалл создает в нем достаточное число электронов проводимости для последующего образования центра проявления только в том случае, когда путь частицы в кристалле будет превышать некоторую минимальную длину  $l$ . Или, что то же, пройдет в пределах сферы диаметром  $\delta = \sqrt{d^2 - l^2}$ , касательная к которой имеет длину  $l$  в пределах кристалла. Замена полной сферы (диаметром  $d$ ) на «эффективную» сферу (диаметром  $\delta$ ) приводит при вычислении  $\nu$  только к замене  $\pi d^2/4$  на  $\pi \delta^2/4$ , т. е.

$$\nu = \frac{C_{об}}{\pi d^3/6} \frac{\pi \delta^2}{4} = \frac{3C_{об}}{2d} \left(\frac{\delta}{d}\right)^2, \quad (2)$$

т. е.

$$P = \left(\frac{\delta}{d}\right)^2 = 1 - \left(\frac{l}{d}\right)^2.$$

Недавно К. С. Богомоллов с сотр. <sup>(2)</sup>, исходя из представления о пробеге электрона проводимости малом сравнительно с размерами кристалла, показали экспериментально, что эффективным является только прохождение частицы через некоторую околотоверхностную зону («корку») кристалла, причем при любых значениях  $d$  толщина «корки»  $b$  составляет около 0,03  $\mu$  (из более ранних данных других авторов <sup>(3)</sup> следовало, что  $b$  существенно меньше, а именно  $\sim 0,2 \mu$ ). Минимальная длина пути в кристалле  $l$  при этом не является однозначной функцией расстояния  $\delta$  от его центра (рис. 1). Поэтому вместо  $\delta$  (см. формулу (2)) имеем теперь  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — диаметры двух сфер, касательные к которым имеют длину  $l$  в пределах «корки» кристалла.

Можно показать, что в таком случае

$$\gamma = \frac{C_{об}}{\pi d^3/6} \frac{\pi \delta_2^2 - \pi \delta_1^2}{4} = \frac{3C_{об}}{2d} \frac{\delta_2^2 - \delta_1^2}{d^2},$$

откуда

$$P = \frac{\delta_2^2 - \delta_1^2}{d^2}.$$

Во всяком случае, формулы (2) или, соответственно (3), позволяют на основании известных для данной эмульсии величин  $C_{об}$  и  $d$  и определяемых из опыта величины  $\gamma$  найти  $P$ , а затем и минимальный путь  $l$ , обуславливающий фотографически эффективное прохождение данной частицы через кристалл данной эмульсии.

Применяя формулу (2), имеем

$$l = d \sqrt{1 - P} = d \sqrt{1 - \frac{2\gamma d}{3C_{об}}}.$$

Применяя формулу (3), находим  $l$  из решения системы трех уравнений — формулы (3) и двух соотношений

$$l = \sqrt{d^2 - \delta_2^2} \quad \text{при } \delta > d - 2b;$$

$$l = \sqrt{d^2 - \delta_1^2} - \sqrt{(d - 2b)^2 - \delta_1^2} \quad \text{при } \delta \leq d - 2b,$$

очевидных по рис. 1, относительно  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  и  $l$ . Для  $l$  получается биквадратное уравнение

$$l^4 + \frac{8}{3} \left[ \frac{\gamma d^3}{8C_{об}} - b(d - b) \right] l^2 - \frac{16}{3} b^2 (d - b)^2 = 0,$$

имеющее один вещественный положительный корень. Заметим, что формулы (4) и (5) не приводят к одинаковым численным значениям  $l$ , причем различия возрастают с уменьшением  $b/l$ .

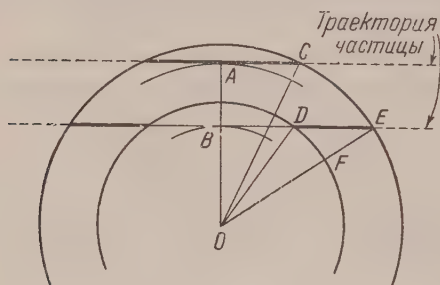


Рис. 1.  $OE = d/2$ ;  $OF = d/2 - b$ ;  $AC = DE = l/2$ ;  $OB = \delta_1/2$ ;  $OA = \delta_2/2$

однако для большинства ядерных эмульсий, где  $d \sim 0,2 - 0,3 \mu$ , «корка» составляет большую часть объема кристалла, и поэтому различия невелики.

Зная  $l$ , можно определить минимальное число  $n$  электронов проводимости, необходимое для сообщения проявляемости кристаллам данной эмульсии. Если тормозная способность  $AgHal$  равна  $\sim 3000$  <sup>(4)</sup>, потеря энергии  $dE/dx$  составляющая около 700 эв на 1  $\mu$  пути в  $AgHal$  для частицы с минимальной ионизирующей способностью. Поскольку на освобождение частицей одного электрона требуется  $\sim 5,8$  эв <sup>(5)</sup>, то потерянная частицей энергия приведет к освобождению  $n = 700/5,8$  электронов проводимости в одном кристалле. Для частицы с иным значением  $dE/dx$  имеем

$$n \cong 120 \frac{dE/dx}{(dE/dx)_{min}} l.$$

Как было нами показано <sup>(6)</sup>, значение  $n$ , соответствующее порогу проявления, связано с числом центров чувствительности кристалла  $N$  и минимальным числом атомов  $Ag$  в центре проявления  $n_0$  соотношением

$$n = N(n_0 - 1) + 1,$$

причем  $n_0$ , а иногда и  $N$  могут быть определены независимым путем. Тогда последовательное применение формул (4) или (5), (6) и (7) к анализу следов



стиц с предельной энергией, еще регистрируемой данной эмульсией, позволяет определить потери электронов проводимости, если подстановка известных  $N$ ,  $n_0$  и  $n$  в (7) приводит к неравенству, а в случае, если  $N$  не известно, — определить его.

Данная заметка не имеет целью дать исчерпывающее количественное рассмотрение образования скрытого изображения ионизирующими частицами. Поэтому мы продемонстрируем всего два примера приложения предлагаемого метода к анализу следов частиц.

В одном из наших опытов две эмульсии с различной чувствительностью частицам, полученные из одной исходной ( $C_{об} = 0,5$  и  $d = 0,7 \mu$ ) путем рыворования условий второго созревания, подвергались действию электронов средних энергий от  $\beta$ -излучателя  $C^{14}$  и релятивистских из космического лучения. Для обеих эмульсий были известны значения  $N$  и  $n_0$ ; по данным невязанности  $n_0$  составляло при полном проявлении  $8 \pm 1$  для более чувствительной эмульсии (далее обозначаемой I) и  $12 \pm 1$  для менее чувствительной (II), а по данным электронно-микроскопического исследования  $N$  в обоих случаях составляло 5, т. е. центры чувствительности в кристаллах этих эмульсий различались эффективностью (глубиной), а не числом. Следы релятивистских электронов обнаружены только в эмульсии I, причем  $v = 0,3 \mu^{-1}$ ; следовательно, эмульсии II можно приписать  $v \leq 0,15 - 18 \mu^{-1}$  (ниже порога различения). Поскольку у этих эмульсий  $d \gg b$ , то следует применить формулу (5). Расчет дает для эмульсии I  $l = 0,3 \mu$ ,  $n = 36$  для эмульсии II  $l \geq 0,38 \mu$ ,  $n \geq 46$ . Подстановка  $n$  в формулу (7) приводит эмульсии I к приближительному равенству, т. е. потери электронов, если и имеются, весьма невелики, в хорошем согласии с (7). Для эмульсии II, как и ожидалось,  $n - 1 < N$  ( $n_0 - 1$ ), что соответствует не проявляемости.

Следы всего  $\beta$ -спектра  $C^{14}$  обнаружены в обеих эмульсиях, причем для начальных участков следов наиболее длиннопробежных частиц найдено  $v \cong 0,6 \mu^{-1}$  в эмульсии I и  $v \cong 0,2 \mu^{-1}$  в эмульсии II. Принимая  $(dE/dx)_{F_{max} C^{14}} = 1,7 (dE/dx)_{min}$ , получим  $l = 0,21 \mu$  и  $n = 43$  для эмульсии I и  $l = 0,35 \mu$  и  $n = 71$  для эмульсии II. Отсюда получаем потери электронов проводимости 0—25% для обеих эмульсий, что значительно больше, чем найдено (7) для более мелкозернистой эмульсии Ильфорт G-5 ( $< 10\%$ ) при той же ионизирующей способности.

Можно думать, что эти потери связаны не столько с рекомбинацией, сколько с образованием глубинного скрытого изображения. Расчет по формуле (4), в данном случае мало оправданный, приводит к значительно большим потерям, чем указано выше, в полном противоречии с (7).

К интересным результатам приводит анализ вышеизложенным способом данных о плотности следов в эмульсии Ильфорт G-5 ( $d = 0,3 \mu$ ) для  $\pi$ -мезонов с энергиями от 24 до 224 Мэв (8) и  $\beta$ -частиц с энергиями от 30 до 250 кэв (9).

Основываясь на формуле (5), а не на (4), и используя данные о  $dE/dx$  для частиц различных энергий (4, 10), можно получить зависимость  $n$  от  $dE/dx$ , представленную на рис. 2. Как можно видеть, минимальное число электронов проводимости, необходимое для проявляемости кристалла, падает вместе с ростом ионизирующей способности, т. е. наблюдается своего рода падение «квантового выхода». Поскольку для этой эмульсии рекомбинационные потери электронов при минимальной ионизирующей способности пренебрежимо малы (7), а  $n_0$ , по нашим данным, составляет 7—8, то при

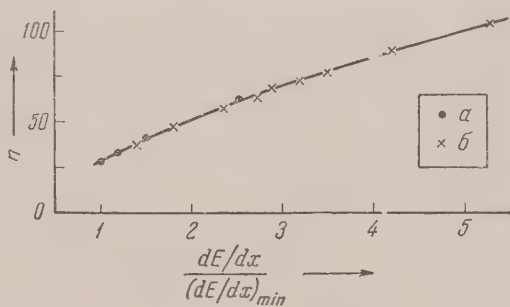


Рис. 2. а —  $\pi$ -мезоны, б —  $\beta$ -частицы



$(dE/dx)_{\min}$  легко находится  $N = \frac{n-1}{n_0-1}$ , оно равно 4. Тогда с учетом данных о рекомбинационных потерях электронов <sup>(7)</sup> можно найти  $N$  и для других значений  $dE/dx$ , так как  $n_0$  остается неизменным; в рассматриваемом нами интервале  $N$  монотонно возрастает до 14—15. Это значит, что с увеличением мгновенной концентрации электронов проводимости в кристалле число центров, участвующих в сосредоточении фотолитического Ag, увеличивается за счет центров, не предназначенных к этой роли в оптимальных условиях. Такие дополнительные центры, например глубинные или требующие для превращения в центры проявления большего числа атомов Ag, чем основные, конкурируют с основными центрами и тем снижают, наряду со возрастающей рекомбинацией, эффективность использования электронов проводимости. Расчет  $n$  и  $N$ , выполненный подобным же образом по формуле (4), дает качественно вполне аналогичные результаты; несколько более высокие значения  $n$  и  $N$ , получаемые при этом, возможно, обусловлены влиянием процессов не только в «корке», но и во всем объеме кристалла. Тогда разность значений  $n$  и  $N$ , рассчитанных по (4) и по (5), могла бы служить для оценки потерь, связанных с образованием глубинного скрытого изображения.

Автор искренне благодарен Б. Л. Бирбрайру за ценные советы в связи с этой работой.

Ленинградский  
сельскохозяйственный институт

Поступило  
21 XI 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. P. J d a n o v, J. Phys. Radium, 6, 233 (1935). <sup>2</sup> К. С. Богомолов и др. Журн. научн. и прикл. фотогр., 1, 84, 241 (1956). <sup>3</sup> H. Hoerlin, F. A. Hamer, J. Appl. Phys., 24, 1514 (1953). <sup>4</sup> Дж. Уэбб, Усп. физ. наук, 38, 77 (1949). <sup>5</sup> К. А. Y a m a k a w a, Phys. Rev., 82, 522 (1951). <sup>6</sup> А. Л. Картужанский, ДАН, 109, 285 (1956). <sup>7</sup> M. Della Corte, M. Ramat, L. Ronchi, Nuovo Cim., 1, 958 (1953). <sup>8</sup> B. Z a j a c, M. A. S. Ross, Nature, 164, 311 (1949). <sup>9</sup> J. R. Fleming, J. J. Lord, Phys. Rev., 92, 511 (1953). <sup>10</sup> А. Бейзер, Усп. физ. наук, 52, 377 (1954).

Академик АН УССР В. Е. ЛАШКАРЕВ, Е. А. САЛЬКОВ,  
Г. А. ФЕДОРУС и М. К. ШЕЙНКМАН

## О ФОРМЕ СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdS

Указанный в заглавии вопрос рассматривался в работах (<sup>3-7</sup>). Однако применявшиеся методики, а также неоднозначность полученных результатов оставляют вопрос о причинах спада фотопроводимости в коротко-волновой части полосы собственного поглощения невыясненным. Так, в работах (<sup>4-6</sup>) делается попытка объяснить спад фотопроводимости спадом собственного времени  $\tau$  фотоносителей вследствие поверхностной рекомбинации. При этом методика, использованная Ламбом (<sup>5</sup>) (измерение фототока на частоте 100 кГц), как нам кажется, требует еще дальнейшего обоснования и сравнения с известными методиками, а методика, примененная Бьюбом (<sup>6</sup>) (уравнивание фототока на разных длинах волн), как будет показано ниже, не приводит к однозначным результатам. Фассбендер и Се-афин (<sup>7</sup>) указывают, что спадания  $\tau(\lambda)$  ими не наблюдалось.

Между тем, помимо отмеченной зависимости  $\tau(\lambda)$ , причинами спада фототока в области собственного поглощения могут быть также: уменьшение подвижности фотоносителей, возрастание коэффициента отражения света падением квантового выхода  $\beta$  (или пропорционального ему выхода фототока  $\alpha$  (<sup>1</sup>)) в этой области.

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке высказанных выше предположений.

Опыты проводились на монокристаллах CdS, полученных путем синтеза паров кадмия и серы\*. Electroды наносились путем испарения индия в вакууме. Источником света служил монохроматор УМ-2, на входе которого стояла специальная лампа накаливания (340 вт). Интенсивность света могла изменяться в широких пределах.

Спектральная характеристика фототока снималась в условиях стационарного освещения образца, при этом интенсивность падающих на образец квантов разных длин волн  $L_p$  поддерживалась постоянной и равнялась  $3 \cdot 10^{12}$  кв/см<sup>2</sup> сек. Исследование спектральной зависимости собственного времени фотоносителей производилось следующим образом.

Измерялось мгновенное собственное время спада фототока в момент выключения света ( $\tau^0$ ) путем определения из начального участка спада, всегда бывшего прямолинейным, времени спада фототока на  $5 \div 10\%$  от его стационарного значения ( $\Delta t_5$ ,  $\Delta t_{10}$ ). Интенсивность света на каждой длине волны выбиралась такой же, как и при снятии спектральной зависимости фототока ( $L_p$ ).

Время  $\tau^0$  при этом определялось как  $10\Delta t_{10}$  или  $20\Delta t_5$ . Аналогичным методом (измерение времени спада фототока на 5 или 16%) использовался в работах Ламба (<sup>5</sup>) и Бьюба (<sup>6</sup>) с той, однако, существенной разницей, что в нашем случае уравнивалось число падающих квантов разных длин волн, в отличие от уравнивания фототока в работе Бьюба (<sup>6</sup>).

\* За приготовление кристаллов авторы выражают благодарность И. Б. Мизецкой.

Выход фототока  $a_0$  измерялся по амплитуде начального участка осциллограммы нарастания фототока при освещении импульсами света длительностью во много раз меньшей собственных времен релаксации фотопроводимости (0,5 мсек.) и с промежутком затемнения между импульсами в 3 мин.<sup>(1)</sup> За время затемнения происходило полное спадание фотоактивации<sup>(2)</sup> образца от импульсов света. Измерялось также значение выхода (дифференциальный выход  $a_0$ ) этим же способом, но при наличии дополнительной постоянной подсветки образца светом того же спектрального состава, что и импульсе, но значительно большей интенсивности. Интенсивность подсветки на каждой длине волны выбиралась такой, чтобы фототок от подсветки равнялся фототоку, соответствующему спектральной характеристике.

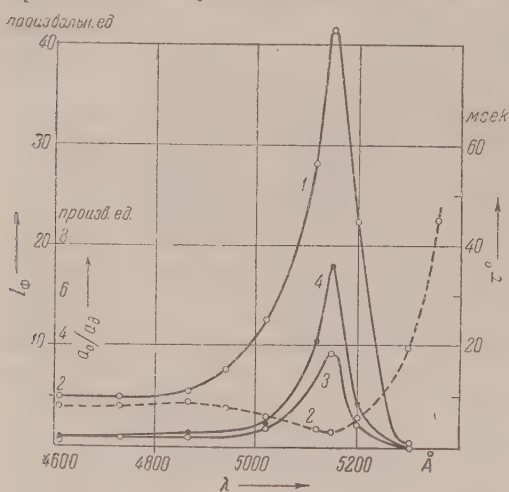


Рис. 1. Спектральные зависимости: 1 — фототока  $I_\phi$ ; 2 — мгновенного собственного времени  $\tau^0$ ; 3 — выхода фототока  $a_0$ ; 4 — выхода  $a_d$ . Кривые 3 и 4 приведены к одному масштабу в точке  $\lambda = 4610 \text{ \AA}$

изменяется и величина его в области собственного поглощения не превышает 20%.

Как видно из рис. 1, кривая  $\tau^0(\lambda)$  в максимуме фототока имеет минимум; спектральные зависимости  $a_0(\lambda)$  и  $a_d(\lambda)$  имеют характер, аналогичный  $I_\phi(\lambda)$ , с более резким максимумом для  $a_d(\lambda)$ .

Полученную зависимость  $a_0(\lambda)$  [ $a_d(\lambda)$ ] можно понять, исходя из экситонного механизма фотопроводимости в монокристаллах CdS, предложенного ранее одним из авторов<sup>(2)</sup>. Можно ожидать, что экситоны, рожденные у поверхности полупроводника в слое  $\sim 10^{-5}$  см, при поглощении света в области основного поглощения решетки не успевают диффундировать вглубь полупроводника и испытывают, в основном, нефотоактивную аннигиляцию на локальных уровнях, связанных с поверхностной структурой. При переходе от слабо поглощаемому свету экситоны возникают по всей глубине полупроводника и испытывают фотоактивную диссоциацию, активируя образец и увеличивая число носителей фототока.

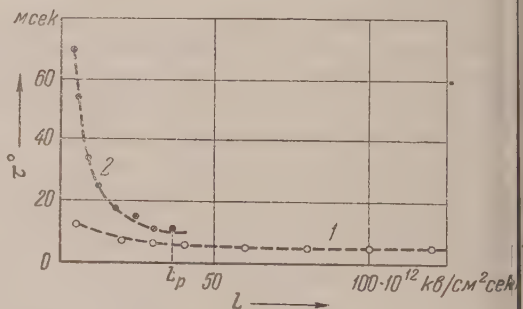


Рис. 2. Зависимость мгновенного собственного времени  $\tau^0$  от интенсивности падающего света  $L$ : 1 — освещение длиной волны 5120  $\text{\AA}$ , 2 — 4610  $\text{\AA}$

\* Эти измерения проводились А. П. Трофименко, за что авторы выражают ему признательность.

Зависимость  $\tau^0(\lambda)$  (рис. 1, 2) можно объяснить зависимостью  $\tau^0$  от концентрации фотонесителей, о чем свидетельствуют кривые 1 и 2 рис. 2. В самом деле, из рис. 2 следует, что с уменьшением освещенности, чему соответствует также и уменьшение концентрации фотонесителей,  $\tau^0(L)$  начинает возрастать. Интересно отметить при этом, что в области больших освещенностей  $\tau^0(L)$  остается практически постоянным.

Более резкую зависимость  $\tau^0(L)$  и большие абсолютные значения  $\tau^0$  для длины волны  $\lambda$  4610 Å мы объясняем тем, что при освещении сильно поглощаемым светом ( $\lambda$  4610 Å) концентрация фотонесителей оказывается меньше, чем при освещении слабо поглощаемым светом ( $\lambda$  5120 Å), хотя толщина слоя, в котором сосредоточены носители, в первом случае много меньше, чем во втором. Это обстоятельство, однако, не остается быть странным, если принять во внимание резкое убывание выхода фототока  $\alpha$  при переходе в область коротких длин волн (рис. 1, 3 и 4).

Концентрация фотонесителей достигает максимума в максимуме фототока и уменьшается при дальнейшем увеличении длины волны вследствие уменьшения коэффициента поглощения света (длинноволновая граница поглощения), что и обуславливает возрастание  $\tau^0(\lambda)$  при переходе в длинноволновую часть спектра (рис. 1, 2).

Несостоятельность выбранной Бьюбом <sup>(6)</sup> методики измерения зависимости  $\tau^0(\lambda)$  путем уравнивания фототока на разных длинах волн и попытки объяснить при помощи полученной кривой  $\tau^0(\lambda)$  спектральную зависимость фототока следует из рис. 3. Очевидно, что этим методом могут быть получены различные кривые  $\tau^0(\lambda)$  в зависимости от выбора величины фототока, являющегося параметром опыта. Рост  $\tau^0(\lambda)$  в этом случае связан с уменьшением концентрации носителей вследствие увеличения толщины фотопроводящего слоя при переходе к слабо поглощаемому свету.

Таким образом, в нашей работе показано, что причиной спадания фототока в области основного поглощения решетки в монокристаллах CdS является спадание выхода фототока, а не спадание собственного времени носителей.

В заключение следует обратить внимание на то обстоятельство, что многие авторы постулируют равенство единице квантового выхода фототока  $\beta$  во всей области спектра и на этом основании производят оценку собственного времени фотонесителей  $\tau$  <sup>(8,9)</sup> или делают заключение об омичности контактов <sup>(10)</sup>. В действительности же, как показывают наши опыты, предположение о  $\beta = 1$  несовместимо с наблюдаемой нами зависимостью выхода от длины волны.

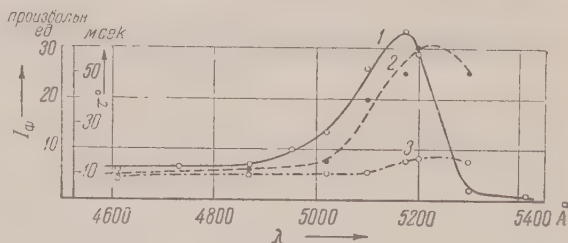


Рис. 3. Спектральные зависимости: 1 — фототока; 2 и 3 — мгновенных собственных времен  $\tau^0$ , снятых путем уравнивания фототока на разных длинах волн; 2 — снята при фототоке 3  $\mu\text{A}$ ; 3 — 40  $\mu\text{A}$

Институт физики  
Академии наук УССР

Поступило  
21 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Е. Лашкарев, ЖЭТФ, **19**, 876 (1949). <sup>2</sup> В. Е. Лашкарев, Г. А. Фейорус, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, № 1, 81 (1952). <sup>3</sup> R. H. Bube, Phys. Rev., **98**, 431 (1955). <sup>4</sup> R. H. Bube, J. Chem. Phys., **21**, 1409 (1953). <sup>5</sup> J. Lamb, Phys. Rev., **98**, 985 (1955). <sup>6</sup> R. H. Bube, Phys., **101**, 1669 (1956). <sup>7</sup> J. Fassbender, B. Seraphin, Ann. Phys., **10**, № 6—7, 374 (1952). <sup>8</sup> A. Rose, Proc. IRE, **43**, 1837 (1955). <sup>9</sup> R. H. Bube, J. Chem. Phys., **23**, 18 (1955). <sup>10</sup> R. W. Smith, Phys. Rev., **97**, 1525 (1955).



Г. А. СОКОЛИК

# К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ОБЫЧНЫМ И ИЗОТОПИЧЕСКИМ ПРОСТРАНСТВАМИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 13 II 1957)

1. Разовьем математический аппарат, пригодный для установления связи между обычным и изотопическим пространствами. Мы исходим из предположения, что изотопический спин и другие инварианты зарядной группы могут быть интерпретированы как внутренние степени свободы частицы. В этом случае частица может быть описана уравнениями Пайса <sup>(1)</sup> или <sup>(2)</sup>, а также более общими уравнениями <sup>(3)</sup>, описывающими частицы произвольного пространственного и изотопического спинов. Одним из недостатков подобных уравнений является то, что они распадаются на независимые части, действующие на пространственные и зарядные переменные. Предлагается естественным образом развить теорию уравнений, обобщающих уравнения работ <sup>(1-3)</sup> и имеющих вид:

$$\left(\Gamma_i \frac{\partial}{\partial x_i} + x\right)\psi = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

( $x_1$  будем всегда считать мнимым и отождествлять со временем).  $x_1, x_2, x_3, x_4$  будем считать координатами пространства Минковского. Остальные  $n-4$  координат задают изотопическое пространство.

2. Решим общую задачу о разыскании всех уравнений (1), инвариантных относительно вращений и отражений в  $n$ -мерном пространстве. Условия инвариантности примут вид

$$\begin{aligned} [\Gamma_i I_{jk}] &= g^{ij} \Gamma_k - g^{ik} \Gamma_j, \\ g^{nn} &= -g^{11} = \dots = g^{n-1, n-1} = 1, \quad g^{ik} = 0, \quad i \neq k, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $I_{ij}$  — инфинитезимальные операторы представления  $n$ -мерной ортогональной группы, найденные в <sup>(4)</sup>. Поставленная нами задача о классификации уравнений по представлениям непрерывной (в данном случае ортогональной) группы сводится <sup>(5)</sup> к отысканию неприводимых представлений группы, на которые распадается прямое произведение произвольного представления на тождественное ( $n$ -мерный вектор)  $\partial\psi_i/\partial x_j$ , причем  $\psi_i$  преобразуется по произвольному представлению, а градиент  $\partial/\partial x_j$  — по тождественному.

3. Согласно <sup>(4)</sup> базисный вектор представления задается таблицами чисел, заданными неравенствами:

$$\begin{aligned} m_{2p+1, i+1} &\leq m_{2p, i} \leq m_{2p+1, i} - m_{2p, p} \leq m_{2p-1, p} \leq m_{2p, p}, \\ m_{2p, i+1} &\leq m_{2p-1, i} \leq m_{2p, i} \quad (i = 1, 2, \dots, p). \end{aligned} \quad (3)$$

Выведем отсюда размерности представлений.

Для случая  $(2k+2)$ -мерной группы имеем

$$\begin{aligned} S_{2k+2} &= \prod_{1 \leq i \neq j \leq k+1} \frac{(p_i + p_j)(p_i - p_j)}{\alpha_k}, \\ p_i &= m_{2k+1, i+k-i+1} \quad (k = 1, 2, \dots); \end{aligned} \quad (4)$$

случае  $(2k+1)$ -мерной группы

$$\alpha_{k+1} = \prod_{1 \leq j+i \leq k} (p_i - p_j) (p_i + p_j + 1) \prod_{i=1}^k \frac{2p_i + 1}{\beta_k} \quad (p_i = m_{2k, i} + k - i), \quad (4')$$

а  $\alpha_k$  и  $\beta$  имеют вид:

$$\alpha_k = \prod_{l=0}^{k-1} (k+l+1) (k-l+1) \prod_{j=1}^{k-1} \prod_{i=0}^{j-1} \frac{(j+i)(j-i)}{2k+2},$$

$$\beta_k = \prod_{i=0}^{k-2} (2i+1) \prod_{l=0}^{k-2} (k+l+1) (k-l) \prod_{j=1}^{k-2} \prod_{i=0}^{j-1} (j+i+1) (j-i). \quad (5)$$

Пользуясь тем, что в случае  $(2k+2)$ -мерной группы максимальный тотор представления

$$\xi = \begin{bmatrix} m_{2k+1, 1} \dots m_{2k+1, k} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ m_{41} \quad m_{42} \\ m_{31} \quad m_{32} \\ m_{21} \\ m_{11} \end{bmatrix}.$$

является собственным вектором коммутирующих операторов представления  $I_{2k+2}, I_{2k+1} \dots I_{21}$ , причем весовые числа задаются соотношениями

$$I_{2k+2, 2k+2} \xi(\alpha) = m_{2k+1, k+1} \xi(\alpha) \dots I_{21} \xi(\alpha) = m_{2k+1, 1} \xi(\alpha), \quad (6)$$

получим разложение прямого произведения двух представлений  $(2k+2)$ -мерной группы на неприводимые. В частном случае, когда одно из представлений  $\tau_0$  тождественно, имеем:

$$[(m_{2k+1, 1} \dots m_{2k+1, k+1}) \times \tau_0] = (m_{2k+1, 1} \pm 1 \dots m_{2k+1, k+1}) \dot{+} \dots \dots \dot{+} (m_{2k, 1} \dots m_{2k, k} \pm 1); \quad \tau_0 = (1, 0 \dots 0). \quad (7)$$

Для  $(2k+1)$ -мерного случая имеем аналогично:

$$[(m_{2k, 1} \dots m_{2k, k}) \times \tau_0] = (m_{2k, 1} \pm 1 \dots m_{2k, k}) \dot{+} \dots \dots \dot{+} (m_{2k, 1} \dots m_{2k, k} \pm 1) \dot{+} \Delta_{m_{2k, k}} (m_{2k, 1} \dots m_{2k, k});$$

$$\Delta_{m_{2k, k}} = \begin{cases} 1, & m_{2k, k} \neq 0; \\ 0, & m_{2k, k} = 0. \end{cases}$$

Мы будем говорить, что представления  $\tau$  и  $\tau'$  зацепляются, если содержится среди неприводимых представлений, на которые разлагается произведение  $[\tau \times (1, 0 \dots 0)]$ . Мы получаем таким образом общее правило: в случае  $(2k+2)$ -мерной группы представление не может цепляться с самим собой, в случае же  $(2k+1)$ -мерной группы это имеет место, если все  $m_{2k, i}$  отличны от нуля.

4. Для определения матриц  $\Gamma_i$  в  $(2k+2)$ -мерном случае достаточно найти матрицу  $\Gamma_{2k+2}$ . Остальные матрицы выражаются через нее по формулам, вытекающим из (2):

$$[\Gamma_{2k+2}, I_{2k+2, k+1}] = \Gamma_{2k+1} \dots [\Gamma_{2k+2}, I_{2k+1, 1}] = \Gamma_1.$$

Матрица  $\Gamma_{2k+2}$  имеет вид:

$$\Gamma_{2k+2} \xi(\alpha)_\tau = \sum_{\tau' \alpha'} C_{\alpha \alpha'}^{\tau \tau'} \xi(\alpha')_{\tau'} \quad (8)$$

и удовлетворяет условию инвариантности, следующему из (2):

$$[[\Gamma_{2k+2}, I_{2k+2, 2k+1}] I_{2k+2, 2k+1}] = \Gamma_{2k+2}.$$

Используя соотношения  $0 = [\Gamma_{2k+2}, I_{2k+1, 2k}] = \dots = [\Gamma_{2k+2}, I_{21}]$ , так следующие из (2), запишем (8) согласно лемме Шура в виде

$$\Gamma_{2k+2} \xi(\alpha)_{\tau} = \sum_{\tau'} C_{\tau\tau'}^{m_{2k, 1} \dots m_{2k, k}} \xi(\alpha)_{\tau'} \tau'. \quad (9)$$

Подставляя в (9) формулу (10) и матричные коэффициенты инфинитезимального представления из (4), получим систему однородных уравнений относительно  $C_{\tau\tau'}^{m_{2k, 1} \dots m_{2k, k}}$ . Система состоит из  $k!/(k-2)!$  подсистем, каждая из которых соответствует паре чисел  $m_{2k, i}$  и  $m_{2k, j}$  и составлена относительно различных  $C_{\tau\tau'}^{m_{2k, i} \pm 1, m_{2k, j}}, C_{\tau\tau'}^{m_{2k, i}, m_{2k, j} \pm 1}, C_{\tau\tau'}^{m_{2k, i}, m_{2k, j}}$ . Как было показано выше, решения системы могут быть отличны от нуля лишь в том случае, когда  $\tau$  и  $\tau'$  — зацепляющиеся представления, так как, если неприводимое представление содержится в представлении, по которому преобразуется  $\psi$ , то  $\tau'$  должен входить в представление, по которому преобразуется  $\partial\psi/\partial x_j$ .

Подставляя условия зацепления (7), имеем для  $(2k+2)$ -мерного пространства общую формулу

$$C_{\tau\tau'}^{m_{2k, 1} \dots m_{2k, k}} = C_{\tau\tau'} \times \prod_{1 \leq j \leq k} \sqrt{(m_{2k, j} + m_{2k+1, j} + 2k - i - j + 2)(m_{2k, j} - m_{2k+1, i} + i - j - 1)},$$

$$m'_{2k+1, i} = m_{2k+1, i} + 1; \quad m'_{2k+1, j} = m_{2k+1, j} \quad (i \neq j),$$

где  $C_{\tau\tau'}$  — произвольные комплексные константы.

В случае  $(2k+1)$ -мерной группы, рассуждая аналогично, можно получить общую формулу для матричных коэффициентов  $\Gamma_{2k+1}$ :

$$C_{\nu\nu'}^{m_{2k-1, 1} \dots m_{2k-1, k}} = C_{\nu\nu'} \times \prod_{1 \leq j \leq k} \sqrt{(m_{2k, i} + m_{2k-1, i} + 2k - j - i + 1)(m_{2k, i} - m_{2k-1, j} - j + i - 1)},$$

если  $m'_{2k, i} = m_{2k, i} + 1; \quad m'_{2k, j} = m_{2k, j}, \quad i \neq j;$

$$C_{\nu\nu'}^{m_{2k-1, 1} \dots m_{2k-1, k}} = C_{\nu\nu'} \prod_{1 \leq j \leq k} m_{2k-1, j},$$

если

$$m'_{2k, i} = m_{2k, i},$$

причем  $\nu$  — неприводимые представления  $(2k+1)$ -мерной группы\*.

5. В заключение найдем условия инвариантности уравнения (1) относительно инверсий  $x' = -x, x'_n = x_n$  или  $x' = x, x'_n = -x_n$ , где  $x$  — остальные  $n-1$  координат. Операторы  $T$  удовлетворяют при  $2k+2 =$  соотношениям

$$[TI_{2k+2, 2k+1}]_+ = 0; \quad [TI_{2k+1, 2k}] = \dots = [TI_{21}] = 0. \quad (10)$$

Можно показать, что в случае  $(2k+2)$ -мерной группы  $\tau = (m_{2k+1, 1}, \dots, m_{2k+1, k+1})$  при инверсии переходит в  $\tau(m_{2k+1, 1}, \dots, -m_{2k+1, k+1})$ . Если

\* Вычисленные формулы задают коэффициенты Клебша — Гордона, описывающие разложения произведения произвольного представления  $n$ -мерной ортогональной группы на  $n$ -мерный вектор и совпадающие с  $\Gamma_i$ .

$2k+1, k+1 = 0$ ,  $\tau$  и  $\dot{\tau}$  совпадают. В первом случае оператор  $T$  имеет вид

$$T \begin{pmatrix} 0 & (-1)^{\sum \lambda_i} \\ (-1)^{\sum \lambda_i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \lambda_i = m_{2k, i} + \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (14)$$

матрица действует на вектор  $\begin{pmatrix} \xi(\alpha) \tau \\ \xi(\alpha) \dot{\tau} \end{pmatrix}$ .

Во втором случае имеем  $T = (-1)^{\sum \lambda_i}$ . Раскрывая условие инвариантности относительно инверсий  $[T\Gamma_{2k+2}] = 0$ , получим условия на  $C_{\tau\tau'}$ , совпадающие с условиями инвариантности в случае  $n = 4$ , приведенными в (6). В случае  $(2k+1)$ -мерной группы  $\tau$  и  $\dot{\tau}$  совпадают, причем  $= (-1)^{\sum \lambda_i}$ .

6. Таким образом, матрицы  $\Gamma_{2k+2}$  и  $\Gamma_{2k+1}$  состоят из ящиков, занулеванных неприводимыми представлениями  $(2k+2)$ - и  $(2k+1)$ -мерных групп, заданных числами  $m_{2k+1, 1} \dots m_{2k+1, k+1}$  и  $m_{2k, 1} \dots m_{2k, k}$  соответственно:

$$\|C_{\tau\tau'}^{m_{2k+1, 1} \dots m_{2k+1, k+1}}\| \times I_{2k+1}; \quad \|C_{\nu\nu'}^{m_{2k-1, 1} \dots m_{2k-1, k}}\| \times I_{2k}. \quad (15)$$

$I_{2k+1}$  и  $I_{2k}$  — единичные матрицы размерности  $S_{2k+1}$  или  $S_{2k}$  (4), (4'). В случае, если  $\Gamma_i$  приводится к диагональному виду с собственными значениями, отличными от нуля, причем, как легко заметить из (15), каждое собственное значение имеет кратность  $S_{2k+1}$  или  $S_{2k}$ , это дает нам право интерпретировать  $m_{2k+1, 1} \dots m_{2k+1, k+1}$  или  $m_{2k-1, 1} \dots m_{2k-1, k}$  как обобщение пространственного спина. Числа можно отождествить со значениями спина, изотопического спина и других инвариантов изотопической группы размерности выше трех. В случае 8-мерной группы  $m_{\tau\tau'}, m_{\alpha\alpha'}, m_{\beta\beta'}$  будут заданы тремя числами, которые можно связать со спином, изотопическим спином и странностью Гель-Мана (изотопическое пространство в этом случае 4-мерно). В качестве приложения объединенного описания обычного и изотопического пространства можно указать на возможность интерпретировать известный парадокс, связанный с сохранением четности К-мезонов (8). Пользуясь (14) и изменяя на единицу значение  $\lambda_2$  (рассматривается случай  $n = 8$ ), можно компенсировать изменение четности в пространстве Минковского изменением четности изотопическом пространстве. Таким образом, с этой точки зрения парадокс объясняется тем, что четность К-мезонов относится к инверсии пространства, объединяющем пространство Минковского и изотопическое пространство.

В заключение выражаю благодарность акад. Н. Н. Боголюбову, проф. Д. Д. Иваненко и М. Л. Цетлину за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. Pais, Physica, 19, 8, 69 (1953). <sup>2</sup> Д. Иваненко, Г. Соколик, ДАН, № 4 (1954). <sup>3</sup> И. Е. Тамм, В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ, 17, 227 (1947). <sup>4</sup> И. М. Гельфанд, М. Л. Цетлин, ДАН, 71, № 6 (1950). <sup>5</sup> Э. Катар, Теория спиноров, ИЛ, 1947. <sup>6</sup> B. L. Van der Waerden, Die gruppentheoretische Methode der Quantenmechanik, Berlin, 1932. <sup>7</sup> И. М. Гельфанд, А. М. Яглом, ЖЭТФ, 18, 703 (1948). <sup>8</sup> T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev., 102, № 1, 290 (1956).

\* Обычный оператор четности, соответствующий инверсии в пространстве — времени  $T_0$  коммутирует с  $I_{2k+2, 2k+1}$ .



С. В. ТЯБЛИКОВ и В. В. ТОЛМАЧЕВ

# ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ КЛАССИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 27 XII 1957)

Для газов, находящихся в статистическом равновесии, большой интерес представляет вычисление бинарной функции распределения, или, как еще по-другому называют, радиальной функции распределения. Эффективные методы для построения такой функции были предложены Н. Н. Боголюбовым <sup>(1)</sup> и хорошо известны.

В случае кулоновского взаимодействия между частицами разложение по малому параметру  $v/r_d^3$ , где  $v$  — объем, приходящийся на одну частицу,  $r_d$  — дебаевский радиус ( $1/r_d^2 = 4\pi e^2/v\theta$ ;  $e$  — заряд частицы;  $\theta = kT$ ;  $T$  — абсолютная температура), в <sup>(1)</sup> было получено дебаевское выражение для радиальной функции:

$$G(r) = 1 - \frac{v}{r_d^3} \frac{r_d}{r} e^{-r/r_d}, \quad (1)$$

которое хорошо передает ее поведение на достаточно больших расстояниях. Однако на малых расстояниях выражение (1) становится отрицательным ввиду преобладания поправочного члена над основным, что указывает на необходимость улучшения сходимости разложения на малых расстояниях.

В этом направлении был предпринят ряд попыток <sup>(2)</sup>, существо которых в основном сводилось к тому, чтобы из каких-либо соображений заменить кулоновское взаимодействие каким-либо другим, не ведущим к подобным трудностям. Нам кажется, что такого рода попытки, несмотря на определенную эффективность их при проведении конкретных расчетов, не дают ответа на вопрос о причинах трудностей построения радиальной функции для системы с чисто кулоновским взаимодействием. Ниже мы ставим своей целью улучшение сходимости разложения Н. Н. Боголюбова на малых расстояниях.

Для  $G(r)$  Н. Н. Боголюбов получил, аппроксимируя тернарную функцию распределения через произведение трех бинарных, следующую систему нелинейных интегральных уравнений <sup>(1)</sup>:

$$W(|q|) = \Phi(|q|) + \frac{1}{v} \int dq_1 \{G(|q_1|) - 1\} \int_0^{|q-q_1|} dr G(r) \frac{d\Phi(r)}{dr};$$

$$G(|q|) = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} W(|q|) \right\} \quad (2)$$

относительно функций  $G$  и  $W$ , где  $\Phi(|q|) = \frac{e^2}{|q|}$ .

Произведем замену неизвестных функций:

$$G(|q|) = e^{-\bar{\Phi}(|q|)/\theta} C(|q|); \quad W(|q|) = \bar{\Phi}(|q|) + V(|q|), \quad (3)$$

где  $\bar{\Phi}(r)$  — некоторая функция, от которой мы пока требуем, чтобы при

$\gg 0$ .  $\bar{\Phi}(r) \sim e^2/r$ . При этом система (2) примет вид

$$V(|q|) = \Phi(|q|) - \bar{\Phi}(|q|) + \\ + \frac{1}{v} \int dq_1 \{e^{-\bar{\Phi}(|q_1|)/\theta} C(|q_1|) - 1\} \int_{\infty}^{|q-q_1|} dr \frac{d\Phi(r)}{dr} e^{-\bar{\Phi}(r)/\theta} C(r);$$

$$C(|q|) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta} V(|q|)\right\}. \quad (4)$$

Для решения этой системы применим «плазменное» разложение (1), е. положим

$$\frac{1}{\theta} \Phi(|q|) = v\psi(|q|); \quad \frac{1}{\theta} \bar{\Phi}(|q|) = v\bar{\psi}(|q|), \quad (5)$$

будем искать  $V$  и  $C$  в виде рядов по степеням  $v$ :

$$C(|q|) = C_0(|q|) + vC_1(|q|) + v^2C_2(|q|) + \dots; \quad (6)$$

$$V(|q|) = V_0(|q|) + vV_1(|q|) + v^2V_2(|q|) + \dots$$

Уравнения нулевого приближения имеют вид

$$V_0(|q|) = \theta \int dq_1 \{C_0(|q_1|) - 1\} \int_{\infty}^{|q-q_1|} dr \frac{d\psi(r)}{dr} C_0(r);$$

$$C_0(|q|) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta} V_0(|q|)\right\}. \quad (7)$$

Они, очевидно, имеют решение

$$V_0(|q|) = 0; \quad C_0(|q|) = 1. \quad (8)$$

С учетом (8) уравнения первого приближения имеют вид

$$V_1(|q|) = \theta \{\psi(|q|) - \bar{\psi}(|q|)\} + \\ + \theta \int dq_1 \{C_1(|q_1|) - \bar{\psi}(|q_1|)\} \psi(|q - q_1|);$$

$$C_1(|q|) = -\frac{1}{\theta} V_1(|q|). \quad (9)$$

Отсюда для поправки первого порядка получаем

$$C_1(|q|) = \bar{\psi}(|q|) - \frac{1}{4\pi r_d^2} \frac{e^{-|q|r_d}}{|q|}. \quad (10)$$

Теперь доопределим  $\bar{\psi}$  из условия обращения поправки первого ядка  $C_1$  в нуль; тогда

$$\bar{\Phi}(|q|) = \frac{e^2}{|q|} e^{-|q|r_d}, \quad (11)$$

е.  $\bar{\Phi}(|q|)$  оказывается кулоновским потенциалом с дебаевским экранированием.

Решение уравнений второго приближения имеет вид

$$C_2(|q|) = -\frac{1}{2} \int dq_1' \bar{\Phi}(|q - q_1|) \bar{\Phi}^2(|q_1|) - \\ - \int dq_1 \bar{\Phi}(|q - q_1|) \int_{\infty}^{|q_1|} dr \frac{d\psi(r)}{dr} \bar{\Phi}(r) + \\ + \int dq_2 \bar{\Phi}(|q - q_2|) \int dq_1 \bar{\Phi}(|q_2 - q_1|) \int_{\infty}^{|q_1|} dr \frac{d\psi(r)}{dr} \bar{\Phi}(r).$$

Нетрудно видеть, что поправка  $C_2$  конечна при любых  $q$ , так как хотя первые два интеграла в этой формуле расходятся при малых  $q$ , но они все же компенсируют друг друга, а последний интеграл конечен при малых  $q$ .

Пренебрегая поправками второго приближения и выше, получаем для радиальной функции выражение

$$G(r) = \exp \left\{ -\frac{e^2}{\theta} \frac{1}{r} e^{-r/r_d} \right\}.$$

Полученное выражение для  $G$  переходит на больших расстояниях в формулу (1) и на малых расстояниях — в формулу Больцмана  $G(r) \sim \exp \left\{ -\frac{e^2}{\theta r} \right\}$ .

Покажем, что (13) можно получить без использования тернарной аппроксимации, непосредственно из цепочки уравнений для функций распределения  $F_s$  (1):

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha} F_s + \frac{1}{\theta v} \int \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_{s+1}|)}{\partial q_1^\alpha} F_{s+1} dq_{s+1} = 0 \quad (s = 1, 2, \dots)$$

при соблюдении известного условия ослабления корреляции и условия нормировки функций  $F_s$ . Сделаем замену неизвестных функций  $F_s$ :

$$F_s = e^{-\bar{U}_s/\theta} C_s,$$

где  $\bar{U}_s = \sum_{(1 \leq i < j \leq s)} \bar{\Phi}(|q_i - q_j|)$ ;  $\bar{\Phi}(r)$  при  $r \rightarrow 0$  порядка  $e^2/r$ . Для получения цепочки уравнений

$$\frac{\partial C_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha} - \frac{\partial \bar{U}_s}{\partial q_1^\alpha} \right) C_s + \\ + \frac{1}{\theta v} \int \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_{s+1}|)}{\partial q_1^\alpha} \exp \left[ -\frac{1}{\theta} \sum_{(1 \leq i \leq s)} \bar{\Phi}(|q_i - q_{s+1}|) \right] C_{s+1} dq_{s+1} = 0$$

с аналогичным условием ослабления корреляции и условием нормировки.

Следуя (1), применим для решения (16) «плазменное» разложение в соответствии с чем произведем замену

$$\frac{1}{\theta} \Phi(r) = v \psi(r); \quad \frac{1}{\theta} \bar{\Phi}(r) = v \bar{\psi}(r),$$

функции  $C_s$  будем искать в виде

$$\begin{aligned} g(q) &= g_1(q); \\ g(q_1, q_2) &= g_1(q_1)g_1(q_2) + v g_2(q_1, q_2); \\ g(q_1, q_2, q_3) &= g_1(q_1)g_1(q_2)g_1(q_3) + \\ &+ v \{g_2(q_1, q_2)g_1(q_3) + g_2(q_2, q_3)g_1(q_1) + g_2(q_3, q_1)g_1(q_2)\} + \\ &+ v^2 g_3(q_1, q_2, q_3), \end{aligned} \quad (18)$$

ищем  $g_s$  следует искать в виде рядов по степеням  $v$ .

Можно заметить, что, в силу пространственной однородности задачи,  $g(q) = 1$ ,  $g_2(q_1, q_2) = g_2(|q_1 - q_2|)$ , при этом первое из уравнений (16) удовлетворяется тождественно. Для  $g_2^0(|q|)$  получаем уравнение

$$\begin{aligned} &\frac{\partial g_2^0(|q|)}{\partial q^\alpha} + \frac{\partial \psi(|q|)}{\partial q^\alpha} - \frac{\partial \bar{\psi}(|q|)}{\partial q^\alpha} + \\ &+ \int dq' \frac{\partial \psi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} (g_2^0(|q'|) - \bar{\psi}'(|q'|)), \end{aligned} \quad (19)$$

решением которого будет

$$g_2^0(|q|) = \bar{\psi}(|q|) - \frac{1}{4\pi r_d^2} \frac{1}{|q|} e^{-|q|r_d}, \quad (20)$$

это тождественно совпадает с (10) и, следовательно, ведет для радиальной функции к выражению (13) при пренебрежении поправкой порядка и выше.

Можно надеяться, что приведенные соображения с некоторыми изменениями можно будет применить к задаче о системе заряженных частиц разных знаков.

В заключение пользуемся случаем выразить благодарность акад. Н. Боголюбову за ценное обсуждение работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
14 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. <sup>2</sup> А. Е. Глауберман, ДАН, 78, 883 (1951); А. Е. Глауберман, Р. Ю х н о в с к и й, ЖЭТФ, 22, 562 (1952); ЖЭТФ, 22, 572 (1952); И. Р. Ю х н о в с к и й, ЖЭТФ, 27, 690 (1954).



Л. А. ПОНОМАРЕВА

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭУФАУЗИИД (EURHAUSIACEA) В ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЯХ (БЕРИНГОВОМ, ОХОТСКОМ, ЯПОНСКОМ И ВОСТОЧНО-КИТАЙСКОМ)

(Представлено академиком А. А. Григорьевым 29 III 1957)

Эуфаузииды дальневосточных морей до последних лет оставались почти неизученными, несмотря на их большое значение и как компонента планктонного сообщества, и, в особенности, как пищи планктоноядных рыб и усатых китов. В зарубежной литературе имеются лишь отрывочные сведения о видах эуфаузиид дальневосточных вод (1-3).

Материал, в результате обработки которого написана настоящая работа, включает более 3000 проб, собранных экспедициями Института океанологии Академии наук СССР на экспедиционном судне «Витязь» в Беринговом, Охотском, Японском и Восточно-Китайском морях с 1949 по 1955

Таблица 1

В и д	Берингово море	Охотское море	Японское море	Восточно- Китайское море
<i>Bentheuphausia amblyops</i>	+	—	—	+
<i>Thysanoessa inermis</i>	+	+	+	—
<i>Th. raschii</i>	+	+	+	—
<i>Th. longipes</i>	+	+	+	—
<i>Tessarobranchion oculatum</i>	+	—	—	+
<i>Eupausia pacifica</i>	+	+	+	+
<i>Thysanopoda tricuspidata</i>				+
<i>Pseudeuphausia latifrons</i>				+
<i>Euphausia brevis</i>				+
<i>E. duomedae</i>				+
<i>E. tenera</i>				+
<i>Nematoscelis tenella</i>				+
<i>Stylocheiron carinatum</i>				+
<i>St. suhmii</i>				+
<i>St. microphthalma</i>				+

Сборы производились сетями Джеди и замасками, а также тонными сетями с диаметром от 37 до 140 см и мельничное сито № 39. № 140, преимущественно от 0 до 500 м, но отдельные пробы брались с глубин до 3000 м.

В табл. 1 дан список эуфаузиид, встречающихся в дальневосточных морях.

Моря, наиболее изобилующие эуфаузиидами, лированные от океана, как Охотское и Японское, имеют и более ограниченный набор видов эуфаузиид, но эти виды представляют особенный

интерес, как массовые, встречающиеся, особенно в период размножения, в огромном количестве.

*Thysanoessa inermis* и *Th. raschii* — виды, свойственные арктическому и арктобореальной зоне Атлантического и Тихого океанов. *Th. raschii* является неритическим и наиболее холодолюбивым видом. Наиболее благоприятные условия для жизни *Th. raschii* имеет в морях с более холодными гидрологическими условиями, где и встречается в наибольшем количестве.

*Th. longipes* и *E. pacifica* встречаются только в северной части Тихого океана. *Th. longipes* более холодолюбив, он широко распространен во всех дальневосточных морях, кроме Восточно-Китайского, причем встречается

огда в двух формах — обычной и более мелкой, без шипа на третьем доминальном сегменте. О существовании такой формы *Th. longipes* пишет Баннер (4) и Боден (5); эта форма была нами встречена на юге как Берингова, так и Японского моря.

*Euphausia pacifica* является массовым видом в Японском и Восточно-Китайском морях, в значительно меньшем числе встречается в Беринговом, особенно в Охотском морях, имеющем более суровый гидрологический

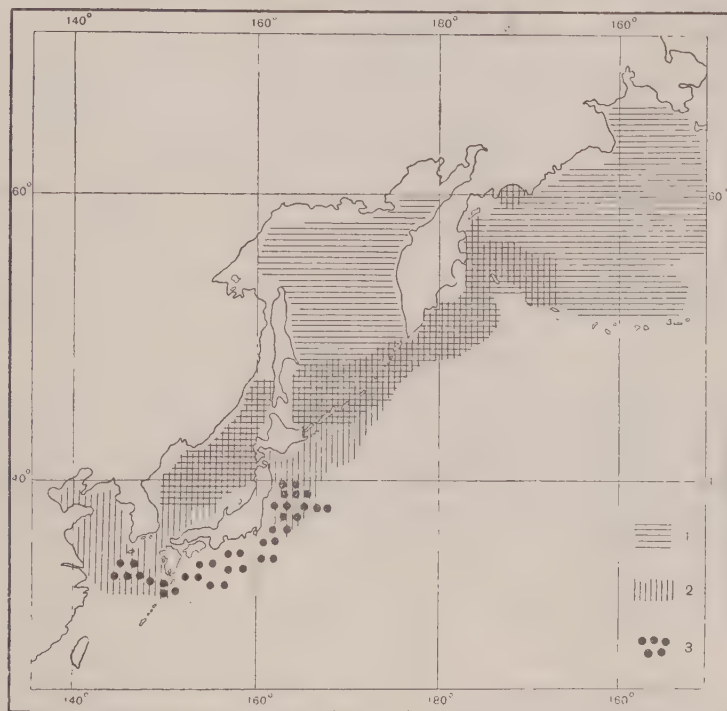


Рис. 1. Схема распределения эуфаузиид в дальневосточных морях: 1 — область распространения арктобореальных видов, 2 — область распространения бореальных видов, 3 — нахождение тропических видов

жим. К зиме этот вид в Охотском море почти исчезает, а в Беринговом его численность сильно снижается; размножения *E. pacifica* в этих морях, видимо, не происходит (6), в Японском же и несомненно в Восточно-Китайском морях *E. pacifica* размножается. В наибольшем количестве она была встречена в северо-западной части Тихого океана, от 50 до 35° с. ш. Из сведений, что и в Желтом море *E. pacifica* настолько распространена, что даже является там наиболее предпочитаемой пищей для скумбрии и сардины (7).

*Tessarabrachion oculatum* — эндемик бореальной зоны Тихого океана, куда иногда заносится течениями в южную часть Берингова моря.

*Bentheuphausia amblyops* — настоящий глубоководный вид, встречающийся на глубинах от 1000 до 5000 м. Имеет панокеаническое распространение, но ни в Охотском, ни в Японском морях не найден, вероятно, вследствие их значительной изолированности от океана.

Виды, найденные в Восточно-Китайском море, за исключением бореальной *E. pacifica*, широко распространены в субтропическом и тропическом Мировом океане. Из них наибольший интерес представляет неритическая *Pseudeuphausia latifrons*, так как это единственный из тропических видов, встречающийся в значительном количестве. Она населяет экваториальную часть Тихого и Индийского океанов, лагуны Большого Барьерного рифа.

ного Рифа, район Филиппин. Изредка встречается в северо-западной части Тихого океана, у побережья Японии — единственными экземплярами. На материал показывает, что *P. latifrons* (наряду с *E. pacifica*) является мажоритарным видом в Восточно-Китайском море и возможно также и в Желтом море.

Таким образом фауну эуфаузиид дальневосточных морей можно отчетливо разделить на три группы: арктобореальные виды — *Thysanoes raschii*, *Th. longipes*, *Th. inermis*, бореальные виды — *E. pacifica* и *Tessierobranchion oculatum* и тропические виды — *Pseudeuphausia latifrons* и другие. Всего девять видов, указанные выше.

Распространение этих трех групп в дальневосточных морях показано на рис. 1, по данным летних месяцев.

Можно предположить, что фауна эуфаузиид дальневосточных морей формировалась, с одной стороны, выходцами из арктических вод — *Th. inermis*, *Th. raschii* и по всей вероятности близкий к ним *Th. longipes* с другой — выходцами из тихоокеанских вод, как *E. pacifica*, не расселяющаяся далеко на север и наиболее многочисленная в районе Курило-Камчатской впадины.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
25 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- F. P. Brandt, Reise in dem aussersten Norden und Osten Sibiriens, 2, № 1 (1855).  
<sup>2</sup> H. Y. Hansen, Proc. US Nat. Museum, 48 (1915). <sup>3</sup> W. L. Schmitt, Report of the Canadian Arctic Exped., № 7B (1919). <sup>4</sup> A. H. Banner, Trans. Roy. Soc., Canada Inst., № 28 (1949). <sup>5</sup> B. P. Boden, M. W. Johnson, E. Brinton, Bull. Scripps Inst. Oceanogr., 6, № 8 (1955). <sup>6</sup> Л. А. Пономарева, Тр. Инст. океанол., 32 (1955).  
<sup>7</sup> Z. Nakai, Fisheries Agency, Min. Agricult. and Forestry Tokai Reg. Fish. Res. Lab. № 5 (1955).

Л. Д. ЛУКЬЯНОВА

**К ВОПРОСУ О ДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ  
НА СОСТОЯНИЕ ПЛАЦЕНТАРНОГО БАРЬЕРА В РАЗНЫЕ  
ПЕРИОДЫ БЕРЕМЕННОСТИ**

(Представлено академиком Л. С. Штерн 19 II 1957)

Применение радиоактивных изотопов открыло новые возможности для изучения вопросов проницаемости. Внимание ряда исследователей было направлено на выяснение характера обмена радиоактивного фосфора между матерью и плодом и роли плаценты в этом обмене.

Было показано, что плацента крыс в последние восемь дней беременности непроницаема для фосфолипидов, между тем как неорганический фосфор легко проходит через нее и синтезируется плодом в фосфолипиды <sup>(2)</sup>. Аналогичные исследования, проведенные на кроликах <sup>(3)</sup>, также показали, что негидролизованная молекула фосфолипида не переходит через плаценту к плоду. При изучении прохождения неорганического фосфора через плаценту морской свинки было установлено <sup>(4)</sup>, что по мере роста плода увеличивается скорость перехода  $P^{32}$  через плаценту и одновременно увеличивается количество  $P^{32}$  в тканях плода. Подобные изменения многие авторы <sup>(4)</sup> ставят в зависимость от истончения тканевых слоев (разделяющих системы кровообращения матери и плода), которое отмечается для всех типов плацент по мере развития беременности.

В данной работе при помощи радиоактивного фосфора ( $P^{32}$ ) изучалось влияние облучения рентгеновскими лучами на проницаемость плацентарного барьера в разные периоды беременности.

Работа проведена на кроликах (гемохориальный тип плаценты). Облучение беременных самок производилось дозой 1000 г при длительности облучения около 2 час. В качестве индикатора проницаемости применялся радиоактивный изотоп фосфора ( $P^{32}$ ), который вводился в кровяное русло через 4 часа после облучения в виде  $Na_2HP^{32}O_4$  с активностью 15  $\mu Ci$  на 1 кг веса. Открытие брюшной стенки матери под местной анестезией и извлечение плаценты производилось через 2 часа после облучения и последующего введения радиоактивного фосфора. Для исследования брались образцы крови матери плода, гомогената плода и гомогената плаценты.

Радиоактивность тканей и крови плода выражалась в процентах к радиоактивности одновременно взятой крови матери.

Опыты ставились в разные сроки беременности (15, 20, 25 и 29 день). Контролем служили крольчихи соответствующего периода беременности, исследуемые, как и облученные, через 2 часа после введения  $P^{32}$ . Опыты всех серий проведены на 75 плодах, взятых у 24 крольчих.

Проницаемость плацентарного барьера для фосфора в разные периоды беременности у необлученных животных. Как видно из рис. 1, А, удержание  $P^{32}$  плодом увеличивается по мере развития беременности и достигает максимальной величины перед родами. Аналогичные данные были получены на морских свинках <sup>(4)</sup>.

В плаценте же по мере развития беременности поглощение  $P^{32}$  уменьшается, так что к 29 дню беременности содержание  $P^{32}$  и в плаценте и в плоде



одинаково, в то время как на 15 день беременности содержание  $P^{32}$  в плаценте в 4 раза больше, чем в плоде (рис. 1, Б).

Эти данные подтверждаются работами З. П. Жемковой (6), которая отмечала, что наибольшее накопление  $P^{32}$  наблюдается в первой половине беременности в плацентарном трофобласте и тканях материнской плаценты. Пользуясь методом радиоавтографии и гистохимии автору удалось показать, что места наибольшей радиоактивности в тканях матери, плаценты и плода совпадают с местами накопления полимерных рибонуклеиновых кислот.

Наибольшее количество фосфора плод поглощает в период дифференцировки органов и окостенения хрящей, а именно во второй половине беременности,

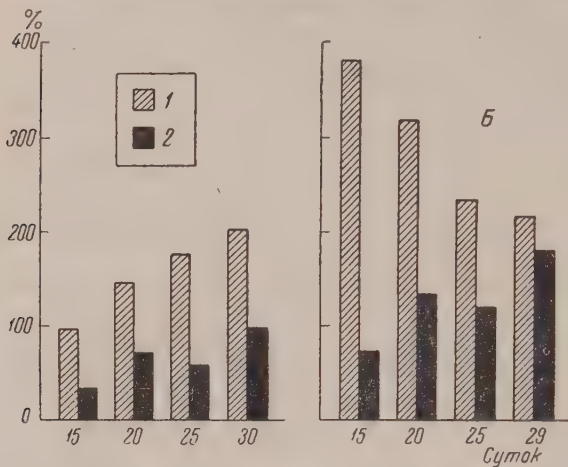


Рис. 1. Содержание  $P^{32}$  в плоде (А) и плаценте (Б) крольчих в разные стадии беременности (в % к крови матери): 1 — необлученные животные, 2 — облученные животные

беременности отношение веса плаценты к весу плода равно 5, в то время как к 29 дню беременности это отношение равно 0,1. В связи с этим в ранней беременности, когда количество  $P^{32}$  (на единицу веса плаценты), переходящего от матери к плоду, еще довольно низкое, отношение количества плацентарной ткани к ткани плода велико.

В поздней беременности, когда чрезвычайно увеличивается количество  $P^{32}$  (на единицу веса плаценты), проходящего через плаценту, количество плацентарной ткани, приходящейся на грамм плода, становится значительно меньше, что и соответствует изменившимся потребностям плода.

Исследования крови плода показали, что на разных стадиях беременности четких различий в ее радиоактивности нет.

Влияние облучения на проницаемость плацентарного барьера в разные периоды беременности. Как видно из рис. 1, содержание  $P^{32}$  в тканях плаценты и плода животных, облученных дозой 1000 г, значительно ниже, чем в соответствующих тканях необлученных животных. Количество  $P^{32}$ , обнаруживаемое в гомогенате тканей плода на разных стадиях эмбрионального развития, уменьшается после облучения в 2—3 раза. В тканях плаценты в это же время наступают еще более глубокие сдвиги. К 15 дню беременности количество  $P^{32}$ , обнаруживаемое в плацентарной ткани, в 5,6 раз меньше, чем в норме. По мере развития беременности разница между содержанием  $P^{32}$  в плаценте нормального и облученного животного уменьшается и перед родами она почти отсутствует. Интересно отметить, что кривые содержания фосфора в плаценте и в плоде после облучения, в отличие от контроля, идут совершенно параллельно друг другу.

Расчет количества  $P^{32}$ , проходящего через единицу веса плацентарной ткани, также подтверждает, что наиболее резкое замедление перехода  $P^{32}$  является к 15 дню беременности (в 12 раз медленнее, чем в норме — 2). Начиная с 20 дня беременности разница между количеством  $P^{32}$ , прошедшим через единицу веса плацентарной ткани в норме и после облучения, становится гораздо меньше и снижается в дальнейшем (вплоть до 29 дня) втрое.

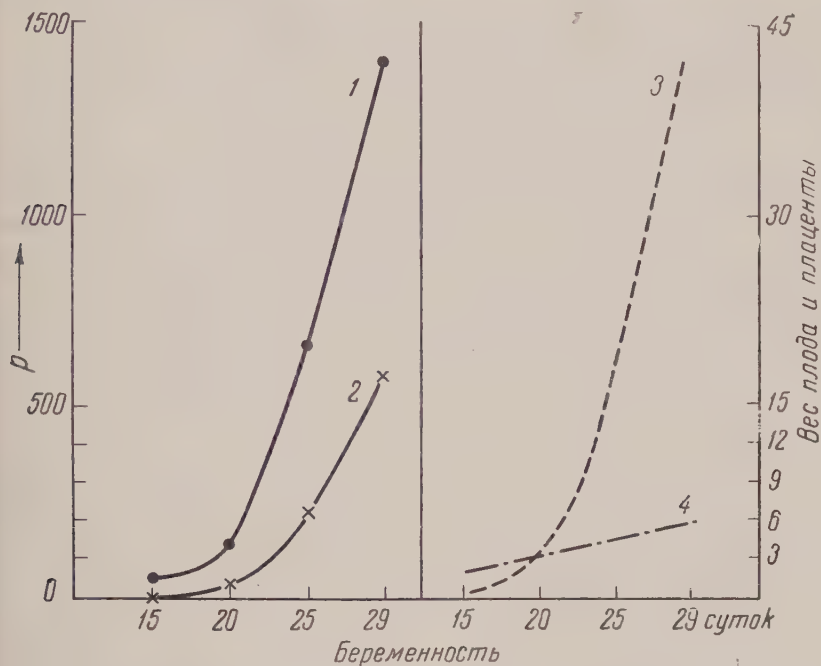


Рис. 2. Количество  $P^{32}$ , переходящего через плаценту, на миллиграмм ткани плаценты за 2 часа в разные стадии беременности (р): 1 — необлученные животные, 2 — облученные животные, 3 — вес плода, 4 — вес плаценты

Содержание  $P^{32}$  в крови плода обнаруживает тенденцию к снижению, но из-за различий, зависящих от стадий развития плода, нам установить не удалось.

Таким образом, мы видим, что облучение кроликов рентгеновскими лучами в дозе 1000 г вызывает глубокие нарушения в обмене фосфора между плодом и матерью, особенно сильно выраженные в первой половине беременности.

В свете современных представлений о действии ионизирующей радиации на животный организм можно предположить, что указанные сдвиги могут быть от ряда причин, а именно: от изменения проницаемости плацентарного барьера, от изменения способности плода задерживать фосфор в виде сложных фосфорсодержащих соединений; от секреторной деятельности самой плаценты и, наконец, от нарушений гемодинамики.

Институт биологической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
9 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

С. Штерн, Тр. Инст. физиологии, т. 4, 8—47, 1947. <sup>2</sup> P. E. Nielson, Am. J. Physiol., 135, 3, 670 (1941—1942). <sup>3</sup> G. Popjak, Cold. Spring Harbor Symposium on Quant. Biol., 19, 200 (1954). <sup>4</sup> S. W. Wilde, D. B. Cowie, L. B. Flexner, Am. J. Physiol., 147, 360 (1946). <sup>5</sup> A. Gellhorn, Proc. Confer. on the Problem of Human Fertility, Menasha, Wisc., 1943, p. 159. <sup>6</sup> З. П. Жемкова, ДАН, 101, № 6, (1955).

Академик И. П. БАРДИН, П. Л. ГРУЗИН и С. В. ЗЕМСКИЙ

## ИЗУЧЕНИЕ ДОМЕННОГО ПРОЦЕССА МЕТОДОМ ИЗОТОПОВ

Настоящее сообщение касается результатов некоторых работ, выполненных Центральным научно-исследовательским институтом черной металлургии и металлургическими заводами по изучению движения шихтовых материалов, износа огнеупорной футеровки и разработке методики изучения движения газов в доменной печи методом изотопов \*.

Главным фактором, вызывающим движение материалов в печи, является непрерывное выгорание кокса у фурм. Исследованиями на моделях и действующих печах установлено, что под действием струи дутья куски кокса совершают сферическую циркуляцию, в связи с чем возникает представление о перемещении кокса из внешней зоны очага горения к фурме.

Изучение движения шихтовых материалов по всей высоте доменной печи производилось различными косвенными методами<sup>(1)</sup>. Однако обычные методы не позволяют получить количественную оценку неравномерности движения шихты на отдельных участках шахты и движения отдельных составляющих шихтовых материалов в печи. Наличие радиоактивных изотопов элементов, входящих в основные составляющие доменной шихты, позволяет изучать движение шихты в доменных печах принципиально новым методом. Стало возможным изучать движение составляющих шихты и опережение кокса рудой. Принцип метода основан на том, что один из кусочков шихтовых материалов «метится» искусственно-радиоактивным изотопом и за движением следят с помощью детекторов излучения.

Меченые шихтовые материалы можно получить различными методами. В наиболее простом случае в гранулах шихтовых материалов, таких как кокс, известняк или имитирующих их вещества, высверливаются отверстия, в которые помещаются определенные количества ( $\sim 10$  мКи) радиоактивных изотопов. Отверстие затем закрывается пробкой из того же материала. С помощью меченых гранул шихты можно проследить за движением кокса и руды в верхней и средней части шахты. Другой способ получения «меченой» шихты основан на введении искусственно—радиоактивных изотопов в кокс или агломерат при приготовлении их в лабораторных условиях. Третий, наиболее целесообразный способ, основан на активации гранул шихтовых материалов в ядерных реакторах. Этим последним способом можно получать любые шихтовые материалы, что особенно ценно для руд, которую трудно получить синтетически с заданными свойствами.

В настоящее время применяются два метода изучения движения шихты, основанных на применении изотопов. При помощи первого метода определяется общее время пребывания материалов в печи. Материалы в этом случае вводятся в печь под уровень засыпи через исследовательское отверстие в районе колошника за определенное время до выпуска чугуна и затем изучается радиоактивность чугуна.

\* Опыты выполнялись на доменных печах Кузнецкого металлургического комбината, Новотульского металлургического завода, завода им. Дзержинского и завода «Азовсталь». В работе на заводах принимали участие В. Н. Афанасьев, С. Я. Горбанев, Б. Н. Жеребков, А. А. Меликьян, В. М. Минкин, И. Д. Никулинский, И. Г. Половченко, С. К. Трекало.



Второй метод требует специального оборудования печи исследователями отверстиями, расположенными на одной вертикали, водоохлаждаемыми коаксиальными трубами-зондами, лебедками для введения зондов со щипками в печь и проводкой для дистанционных радиометрических измерений. Зонд представляет собой систему из трех коаксиальных труб, охлаждаемых водой. Во внутренней трубе, не доступной для влаги, помещается детектор излучения — самогасящийся счетчик. Детектор соединяется коаксиальным кабелем с источником высокого напряжения ВПУ и регистрирующей установкой, находящимися в будке контрольно-измерительных приборов печи (рис. 1). Скорость движения шихты на отдельных участках определяется по времени между появлениями максимумов на соседних горизонтах.

Описанными методами проведены серии опытов по исследованию движения материалов в печах различного объема. Первый метод применялся на печи объемом  $330 \text{ м}^3$  <sup>(2)</sup>. Установлено, что скорость движения агломерата вблизи центральной зоны печи на отдельных участках выше, чем на периферии. В районе распара и нижней части шахты имеется слой неподвижных материалов, который опирается на заплечики. За счет этого слоя действительный рабочий объем меньше фактического примерно на 16,5%. Таким образом, управление профиля печи в районе заплечиков должно привести к увеличению полезного объема, а следовательно, и к повышению производительности печи примерно на 10% <sup>(2)</sup>. На печи объемом  $1233 \text{ м}^3$  вторым методом установлено, что время пребывания материалов в шахте уменьшается по мере удаления от стенки их введения от стенки печи.

Время пребывания агломерата и кокса на периферии, в центре и в промежуточной области печи объемом  $330 \text{ м}^3$  приводится в табл. 1. На печи объемом  $1233 \text{ м}^3$  установлено, что минимальное время пребывания известняка в промежуточной области ближе к центру печи.

Второй метод применялся для изучения движения шихтовых материалов в печах объемом  $330 \text{ м}^3$  и больше. При изучении движения материалов в центре печи радиометрические зонды вводились через равные интервалы времени до оси печи на 2—3 минуты.

Интересные результаты получены И. Г. Половченко на печи объемом  $6 \text{ м}^3$ . Меченая шихта вводилась на расстоянии 100 мм от стенки шахты в центре печи <sup>(6)</sup>. Детекторы излучения устанавливались заподлицо с горловкой. Регистрируемая счетчиком интенсивность излучения зависит от толщины слоя шихтовых материалов между источником излучения и детектором и их плотности. С учетом поглощения излучения была проведена оценка траекторий движения материалов на периферии и в центральной зоне печи (рис. 1). Предполагалось, что смещение гранул шихты происходило только в радиальном направлении. Эти условия являются достаточно реальными. Расстояние движущихся меченых гранул от детекторов определялось по отношениям максимумов интенсивности регистрируемого излучения на различных горизонтах. Максимумы скорости счета соответствовали минимальным расстояниям от детектора источника излучения.

Опыты показали, что на II горизонте наблюдается отклонение траектории движения шихты к центру печи (рис. 1), причем кокс смещается до 0,2 м, а руда до 0,5 м. Между II и III горизонтами траектории

Таблица 1

Время пребывания материалов в печи

Материал	Место опускания материалов		
	центр	промежуточн. область	периферия
Агломерат	4 ч. 15 м.	4 ч. 25 м.	5 ч.
Кокс	4 ч. 50 м.	—	5 ч.



отклоняются к периферии, причем траектории кокса отклоняются более резко, а руды — более плавно. В нижней

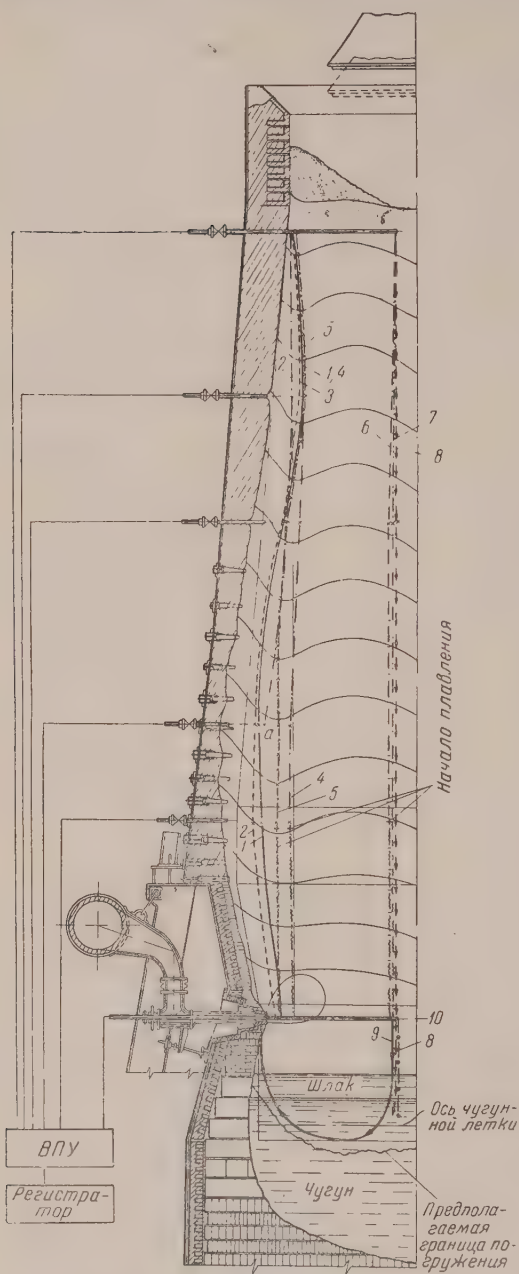


Рис. 1. Схема опытов по изучению движения шихтовых материалов. Цифры 1, 2, 3, 8 обозначают траектории движения кокса, а цифры 4, 5, 6, 7 — траектории движения руды. Кривые, идущие от периферии к центру печи, характеризуют относительную скорость движения материалов по отношению к средней расчетной скорости на колошнике.

зонту воздушных фурм скорость движения достигает 5 м/час.

Введение «меченого» известняка производилось также на отметке 2052 на расстояниях 0,11 и 2,5 м от стенки печи. Опыты показали, что в нижней

части шахты материалы смещаются к периферии. Смещение кокса достигает 2,5 м, руды 1—1,5 м. Скорость опускания материалов в зоне прилегающей к оси печи, оказалась на некоторых участках печи выше, чем на периферии. Изменение скорости при движении материалов через печь представлено на рис. 1 кривыми, характеризующими относительные скорости в центре и на периферии.

В зоне фурм движение материалов исследовалось зондами, вводимыми через фурмы. Было установлено, что источники радиоактивного излучения за 1 мин. многократно приближаются и удаляются от сопла фурмы. Это доказывает, что материалы совершают круговое движение в зоне циркуляции кокса. Обнаружен случай перемещения источника излучения в соседний окислительный очаг.

Опыты по изучению движения известняка проводились также на печи объемом 1233 м<sup>3</sup>. Известняк вводился на расстоянии 0,1 м от стенки шахты. Обнаружено, что скорость известняка по мере опускания уменьшается. В этом случае максимальная скорость обнаружена между I и II горелочными зонами, соответствующим отметкам 33450 и 26350. Между отметками 27350 и 2052 скорость движения известняка снижается до 6,5 м/час.

В нижних горизонтах доменной печи  $\text{CaCO}_3$  флюс разлагается на  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ , образовавшаяся известь затем вступает в соединение с пустой породой руды, образуя первичный шлак. При ходе свободной «меченой» извести, а затем первичного шлака (в который входит эта «меченая» известь) к горелочной

асти печи известняк опускается у оси печи быстрее, чем на периферии. Скорость опускания известняка на периферии составила 3,75 м/час, на расстоянии 2,5 м, соответственно, около 6 м/час.

На ряде заводов проводятся опыты по изучению износа лещади и шихты доменных печей. Месячные исследования освещались ранее (3). Опыты по изучению разгара лещади методом радиоактивных изотопов показали, что лещади одинаковой конструкции изнашиваются приблизительно с одинаковой скоростью. Установлено, что связь между продолжительностью службы  $t$  и глубиной разгара  $h$  выражается уравнением  $t = 3,19 e^{2,07h}$ . Сравнение скоростей износа лещадей печей разных заводов показало (рис. 2), что в случае шамота наибольшей стойкостью обладают лещади Кузнецкого металлургического комбината, имеющие цилиндрическую форму и холодильники по периферии в нижней части. Лещади, имеющие форму усеченного конуса изнашиваются относительно, худшие условия охлаждения, разрушаются быстрее.

В настоящее время разрабатываются в лабораторных условиях метод изучения движения газов с помощью масс-спектрометра. Метод имеет существенное преимущество перед методами, описанными в литературе (4,5). В методе применяются перадиоактивные инертные газы, анализ газов производится масс-спектрометром. Ввиду незначительной стоимости обычных инертных газов по сравнению с радиоактивными, метод может найти широкое применение в металлургии в качестве контрольного.

### Заключение

Отдельные составляющие шихты имеют в доменной печи различные скорости. В осевой части печи кокс и агломерат перемещаются с большей скоростью, чем на периферии. Показано, что основным фактором, определяющим разгар лещади, являются особенности ее конструкции и системы охлаждения, а также форсировка работы печи. Большую стойкость имеют те лещади, в которых при прочих равных условиях обеспечивается более интенсивное охлаждение.

Поступило  
12 III 1957

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Н. Редько, Сталь, № 8/9 (1942).
- 2 С. К. Трекало, Тр. НТО ЧМ, 1956, стр. 504.
- 3 П. Л. Грузин, С. В. Земский, Зав. лаб., 2 (1956).
- 4 E. W. Voise, Iron and Steel, 22 (1949), стр. 596.
- 5 Ф. Ф. Колесанов, Движение газов через слой кусковых материалов, 1955.
- 6 И. Г. Половченко, Движение шихтовых материалов и газов в доменной печи, Днепропетровск, 1957.

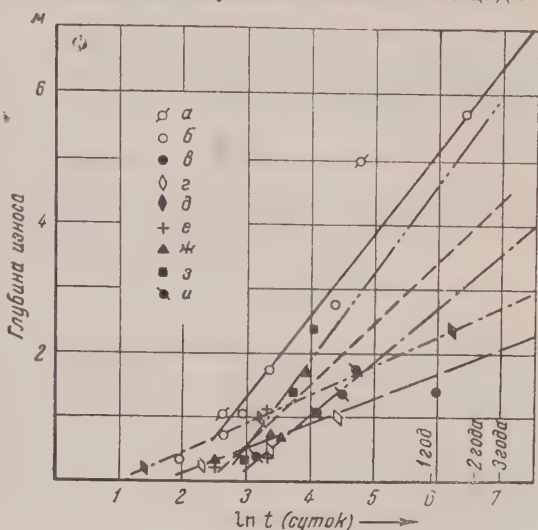


Рис. 2. Зависимости глубины износа лещадей доменных печей различных заводов от времени: а — печь № 2, Новотульского завода в I кампании, б — та же печь во II кампании, в — та же печь в III кампании, г — печь № 1 Кузнецкого металлургического комбината, д — печь № 3 того же завода, е — печь № 10 завода им. Дзержинского, ж — печь № 6 Магнитогорского металлургического комбината, з — печь № 4 того же завода, и — печь № 4, Кузнецкого комбината в I кампании

С. Я. ВЕЙЛЕР и В. И. ЛИХТМАН

# О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ВОЛОЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СМАЗОК

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 IV 1957)

Процесс волочения, как, впрочем, и любой другой процесс обработки металлов давлением, всегда связан не только с преодолением сопротивления металла деформированию, но и с преодолением сил трения, развивающихся на контактной поверхности металл — инструмент. При больших давлениях трение представляет собой в сущности течение поверхностного слоя более мягкого металла. Это выражается в том, что поверхностный слой обрабатываемого металла испытывает пластическую деформацию, значительно превышающую заданную степень обжатия. На эту дополнительную деформацию поверхностного слоя (на преодоление «сил трения») при наличии значительной контактной поверхности (поверхности сдвига) может быть затрачено в несколько раз большее усилие, чем на объемную деформацию металла при данной степени обжатия. Таким образом, процесс волочения следует

Таблица 1

Металл	Степень деформации $\epsilon$ , %	Поперечное сечение снятого слоя $\Delta S$ , мм <sup>2</sup>	Усилие волочения из опыта $F_1$ , кг	Усилие волочения по формуле $F_1 = H_B \Delta S$ , кг
Медь, $H_B = 35$ кг/мм <sup>2</sup>	3,0	1,2	43	42
	4,5	1,8	62	63
	7,0	2,8	94	98
	9,0	3,6	121	126
Алюминий, $H_B = 13$ кг/мм <sup>2</sup>	4,0	1,6	20	21
	10,0	4,0	48	52
	16,0	6,4	80	83
	25,0	10,0	120	130
	35,0	14,0	172	182

он затрудняет использование в полной мере способности металла к деформированию и требует значительных усилий (1).

Усилие, необходимое только для объемного формоизменения металла (без трения) может быть легко рассчитано по Заксу (2) (в простейшем случае) и представлено в виде

$$F_1 = P_m S' \sin \alpha_1 = P_m \Delta S, \quad (1)$$

где  $P_m$  — некоторое среднее напряжение, испытываемое металлом при проходе через волоку;  $\Delta S = S_0 - S$  — уменьшение поперечного сечения проволочки или полоски металла в результате волочения;  $\alpha$  — угол конусности



локи. В дальнейшем оказалось, что  $P_m$  приближенно определяется твердостью металла по Брюнелю  $H_B$  ( $P_m \approx H_B$ ). Проверить экспериментально правдивость этого уравнения можно лишь в том случае, если удастся включить дополнительную деформацию поверхностного слоя, т. е. трение, процессе волочения.

В наших опытах это достигалось путем волочения полоски металла (толщиной  $h = 2$  мм и шириною  $l = 20$  мм) через цилиндрические свободно вращающиеся валки. Валки покрывались слоем активной смазки (оленьевой слотой). Из табл. 1, где приведены полу- меренные данные, видно, что разница между измеренными и вычисленными значениями не превосходит 10%. Если образцы подвергнуть предварительному обжатию (наклепу) в сво- бодно вращающихся валках, затем измерить твердость и далее наклепанные образцы под- вергнуть вторичному обжатию через свободно вращающиеся валки, то окажется, что соот- ветственно увеличению  $H_B$  будет увеличивать- ся  $P_m$  (рис. 1).

Усилие, потребное для дополнительной виговой деформации поверхностного слоя, может быть выражено <sup>(3)</sup> как

$$F_2 = \tau_1 S_k, \quad (2)$$

где  $\tau_1$  — максимальное напряжение сдвига и сопротивление срезу;  $S_k$  — площадь кон- такта (площадь соприкосновения) между металлом и инструментом.

Таким образом, усилие, требующееся для волочения, может быть пред- ставлено следующим двучленным выражением:

$$F = F_2 + F_1 = \tau_1 S_k + P_m \Delta S. \quad (3)$$

Выражение по своему физическому смыслу и назначению существенно отличается от формулы Боудена <sup>(3)</sup>

$$F = AS + p'A', \quad (4)$$

где  $A$  — проекция площади соприкосновения;  $S$  — напряжение среза;  $p'$  — предел текучести;  $A'$  — поперечное сечение дорожки трения. Второй член в формуле Боудена определяет так называемую силу пропахивания, т. е. силу пластического оттеснения металла. В нашем же выражении  $\Delta S$  — сила, требуемая на объемное пластическое деформирование метал- ла в процессе волочения, причем  $P_m \approx H_B$  почти вдвое больше предела теку- чести металла  $p'$ .

Г. И. Елифанов <sup>(4)</sup>, исследуя процесс трения методом перемещения полу- шарического ползуна, показал, что при трении чистых металлических по- верхностей (без смазки) контактная поверхность должна определяться де- формированной поверхностью среза, находящейся под зоной застоя и иногда зна- чительно превосходящей площадь контакта ползун — металл. Однако про- цесс волочения всегда производится в активной смазочной среде, и зона де- формации локализована в тончайшем поверхностном (пластифицированном) слое обрабатываемого металла. В этом случае площадь контакта металл — ин- струмент определяется величиной контурной площади контакта. Поэтому максимальное напряжение среза  $\tau_1$  представляет собой механическую ха- рактеристику не того металла, который подвергается обработке, а пластифи- цированного слоя, возникающего в результате адсорбционного понижения твердости металла в тончайшем слое <sup>(1)</sup>. Если использовать твердые смазки

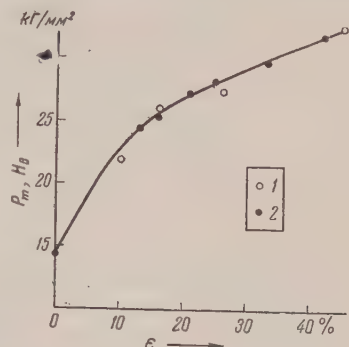


Рис. 1. Изменение  $P_m$  (1) и  $H_B$  (2) в зависимости от пре- дварительного обжатия  $\epsilon$ . Алю- миниевые образцы толщиной 3 мм



с известным  $\tau_1$ , например тонкие пленки мягких и пластичных металлов, нанесенных на поверхность более твердого обрабатываемого металла, то можно проверить справедливость формулы (3).

Таблица 2

Металл	Степень деформации $\varepsilon$ , %	Усилие волочения, кг		$F_2 = F - F_1$ , кг	$\tau_1 = \frac{F - F_1}{S_K}$ кг/мм <sup>2</sup>
		невращ. валки, $F$	вращающ. валки, $F_1$		
Медь	3,0	195	43	142	3,5
	11,5	415	140	275	3,4
Латунь	8,6	325	130	195	3,3
	11,0	400	170	230	3,0

В табл. 2 приведены результаты опытов по волочению медных и латунных полосок, поверхность которых наносился тонкий слой олова контактным способом (5).

При пропуске через валки медной полоски, предварительно наклепанной на 30%, покрытой оловом,  $\tau_1$  не изменяется, а  $P_m$  увеличивается до 62—70 кг/мм<sup>2</sup>. Примерно до такого же значения возрастает и  $H_B$ . Это позволяет использовать уравнение (3) для практических расчетов

усилий в процессе волочения проволоки. Например, если даны  $H_B$  металла,  $S_K$  и  $\Delta S$ , а  $\tau_1$  известно из опытов по волочению полоски, то можно рассчитать  $F$ . Из табл. 3 следует, что между вычисленными по формуле и опытными значениями  $F$  имеется хорошее совпадение.

Таблица 3

Усилия волочения по формуле (3) и опытными данным (волочение медного образца,  $H_B = 35$  кг/мм<sup>2</sup> с  $D_1 = 9$  мм на  $D_2 = 8$  мм)

Смазка	$\Delta S$ , мм <sup>2</sup>	$S_K$ , мм <sup>2</sup>	$\tau_1 S_K$ , кг	$P_m \Delta S$ , кг	Усилие волочения, кг	
					по формуле	по опытн. данным
Олеиновая кислота	13,2	107	1,7·107	35·13,2	644	585,630 } средн. 639
5% раствор олеата натрия	13,2	107	1,4·107	35·13,2	532	590,540 } средн. 541

Обнаружено, что инактивные жидкие среды (октан, вазелиновое масло) с увеличением степени деформации увеличивают  $\tau_1$ , что можно объяснить выдавливанием смазочной пленки, прорывом ее в отдельных местах и образованием адгезионных мостиков, в соответствии с представлениями Боудена (3). Однако в поверхностно-активных средах с увеличением степени деформации уменьшается сила трения и  $\tau_1$  (рис. 2). Этот результат находится в противоречии со взглядами Боудена. Уменьшение сопротивления среза тонкого поверхностного слоя (1) при увеличении степени деформации происходит в результате адсорбционного пластифицирования (снижения предела текучести этого слоя), которое усиливается с ростом напряжения, вызывающего деформацию металла, как это следует из работ П. А. Ребиндера и сотр. (6). Аналогичные эффекты обнаружены также в других работах.

Так, в (7) обнаружено, что коэффициент трения при скольжении стали по стали в присутствии активной смазки (октилового спирта) с увеличением удельного давления с 10,8 до 95,7 кГ/см<sup>2</sup> падает с 0,105 до 0,053, что может быть объяснено адсорбционным пластифицированием металла в тончайшем слое.

Следует иметь в виду, что в уравнении

$$F = \tau_1 S_k + H_B \Delta S \quad (5)$$

влияние активной смазки проявляется только в величине первого члена уравнения, а именно в величине  $\tau_1$  образующегося пластифицированного слоя. Второй член этого уравнения  $H_B \Delta S$ , выражающий объемные свойства деформируемого металла, почти не зависит от присутствия качества смазки. Тем самым первый член этого уравнения дает возмож-

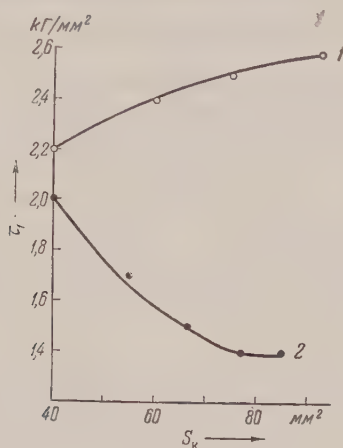


Рис. 2. Изменение  $\tau_1$  в зависимости от площади контакта (степени деформации)  $S_k$ . Медные образцы. 1 — октан; 2 — 5% раствор NaOH

ность количественно оценить действие различных смазок при обработке металлов давлением.

Полученные результаты, по-видимому, могут быть распространены и на другие процессы обработки металлов давлением. При такой трактовке ключается совершенно неопределенное понятие коэффициента трения, которое сильно усложняет расчетные формулы усилий, необходимых для того или иного вида деформации при обработке металлов давлением.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, ДАН, **110**, № 6, 985 (1956).
- <sup>2</sup> Г. Закс. Практическое металловедение, 1938, стр. 131—132.
- <sup>3</sup> F. P. Bowden, D. Tabor, The Friction and Lubrication of Solids, Oxford, 1950; Engineering, **171**, 4451, 587 (1951).
- <sup>4</sup> Г. И. Епифанов, ДАН, **114**, № 4 (1957).
- <sup>5</sup> Я. В. Вайсман, М. А. Дасоян, А. Я. Дринберг, А. А. Тарасенко, И. И. Хайн, Справочник по защитно-декоративным покрытиям, М.—Л., 1951, стр. 196.
- <sup>6</sup> П. А. Ребиндер, Юбил. сборн., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической революции, Изд. АН СССР, 1947; В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, 1954.
- <sup>7</sup> В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, **4**, Томск, 1947.

А. Я. САМОЙЛОВА и В. С. ПОСТНИКОВ

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ СНЯТИЯ НАГРУЗКИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 20 II 1957)

Исследовалось изотермическое восстановление внутреннего трения проволочных образцов диаметром 0,7 мм и длиной 320 мм, изготовленных из чистого алюминия ( $\sim 99,98\%$  Al) и предварительно деформированных растяжением. Исследование производилось методом низкочастотных крутильных колебаний малой амплитуды ( $1, 2$ ).

Все образцы предварительно отжигались в самом приборе (в вакууме  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст.) при  $450^\circ$  в течение 2 час. Металлографическое исследование показало, что образцы имеют довольно однородные зерна, средний диаметр которых 0,03 см. Деформация на растяжение производилась нагружением образца при комнатной температуре грузами разной величины (от 50 до 500 г). Эти грузы (включая вес всей подвижной системы, действующей на образец, составляющий 39 г) создавали напряжения  $\sigma$ , приведенные в табл. 1.

Таблица 1

$P, \text{ г}$	$\sigma \text{ в } \Gamma/\text{мм}^2$	$\tau (20^\circ) \text{ в сек.}$	$\tau' (45^\circ) \text{ в сек.}$	$\tau'' (80^\circ) \text{ в сек.}$	$\frac{\text{кал}}{E \text{ в моль}}$
50	227	993	602	266	4500
100	358	854	545	240	4260
200	608	735	493	229	3960
300	854	633	446	433	3420
400	1119	573	424	446	2800
500	1374	518	403	493	2300

Напряжение действовало во всех случаях в течение 1 часа, а затем снималось, и через время не более 1 мин. начиналось измерение внутреннего трения. Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 видно, что при комнатной температуре внутреннее трение уменьшается приблизительно по экспоненциальному закону и тем быстрее, чем больший груз был приложен к образцу. Начальное внутреннее трение очень велико. Видимо, оно тем

больше, чем большим грузом был предварительно деформирован образец. Конечная величина внутреннего трения (при  $t \rightarrow \infty$ ) почти одинакова для всех  $\sigma 600 \leq \Gamma/\text{мм}^2$ , при  $\sigma > 600 \Gamma/\text{мм}^2$  она увеличивается с ростом  $\sigma$  примерно линейно.

Сходные результаты получены при температурах  $45$  и  $80^\circ$ . Заметим, что температура  $80^\circ$  близка к началу подъема кривой  $Q(T)$  к максимуму при  $280^\circ$  ( $18$ ).

Совершенно аналогичные результаты были недавно получены авторами для платиновой проволоки (чистоты  $\sim 99,97\%$  Pt). Однако для этого пришлось все измерения проводить при  $500^\circ$ , так как при комнатной температуре применявшиеся нагрузки никакого эффекта не давали. Следует отметить, что при температуре  $740^\circ$  наблюдался значительный максимум внутреннего трения (превышающий внутреннее трение при комнатной температуре  $\sim 160$  раз), а температура  $500^\circ$  соответствует началу подъема кривой  $Q(T)$  к этому максимуму. Максимум этот, как и для других чистых металлов ( $17, 18$ ), обусловлен, по-видимому, сдвигом по границам зерен.

Недостаток экспериментальных данных (<sup>7-13</sup>) не позволяет с достоверностью говорить о механизме восстановления внутреннего трения металлических образцов, испытывавших предварительную, пусть даже небольшую, деформацию. Некоторую ясность в этот вопрос может внести знание теплоты активации процесса восстановления внутреннего трения. Величину теплоты активации можно определить следующим образом. Поскольку восстановление внутреннего трения после снятия нагрузки происходит почти по экспоненциальному закону, можем считать, что изменение внутреннего трения в зависимости от времени будет подчиняться (<sup>12</sup>) закону

$$Q = Q_{\infty} + (Q_0 - Q_{\infty}) e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где  $Q_0$  — максимальное внутреннее трение, которое имеет образец в момент времени  $t = 0$ , т. е. сразу после снятия нагрузки;  $Q_{\infty}$  — равновесное значение внутреннего трения при  $t = \infty$  (практически при  $t$ , равном нескольким



рис. 1. Восстановление внутреннего трения  $Q$  чистого алюминия при различных температурах после снятия нагрузки: а — 50 г; б — 100 г; в — 200 г; г — 300 г; д — 400 г; е — 500 г

асам);  $\tau$  — параметр, значение которого зависит от температуры измерения и напряжения  $\sigma$ .

Полагаем

$$\tau = \tau_0 e^{E(\sigma)/RT}, \quad (2)$$

где  $E(\sigma)$  — энергия активации процесса восстановления внутреннего трения;  $\sigma$  — напряжение, создаваемое грузом  $P$  совместно с весом подвижной системы, прикрепленной к образцу;  $T$  — абсолютная температура.

С целью нахождения величины  $E(\sigma)$  было проведено три серии опытов при разных температурах (рис. 1). Времена релаксации  $\tau$ , соответствующие разным температурам и разным напряжениям, полученные из уравнения (1) по двум точкам в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ , приведены в табл. 1. Несколько повышенные значения  $\tau''$  при нагрузках  $\geq 300$  г и при температуре  $80^\circ$  объясняются, по-видимому, значительной ползучестью алюминия в этих условиях.



Пользуясь уравнением (2), можно определить  $E(\sigma)$  из графиков  $\ln \tau$  в функции  $1/T$  (рис. 2). Результаты вычислений приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, энергия активации процесса восстановления внутреннего трения — величина небольшая по сравнению с величиной энергии активации самодиффузии, равной 33 000 кал/моль<sup>(14)</sup>. Уменьшение ее с увеличением  $\sigma$  вполне понятно<sup>(16)</sup>. В работе<sup>(15)</sup> была впервые приведена приближенная оценка энергии активации процесса восстановления внутреннего

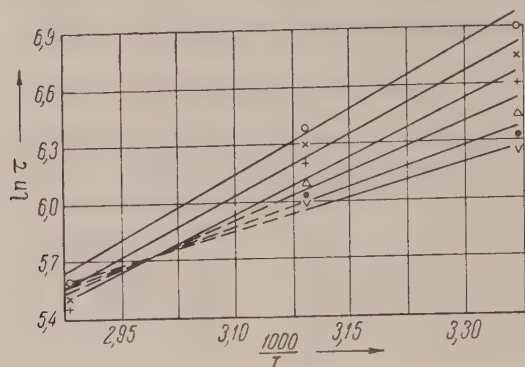


Рис. 2. Зависимость от температуры изменения времени релаксации процесса восстановления внутреннего трения алюминиевых образцов, предварительно деформированных различной нагрузкой. Обозначения см. рис. 1

трения (менее 10 000 кал/моль). В работе<sup>(13)</sup> для энергии активации процесса восстановления внутреннего трения холоднотянутого алюминия (обжатие  $\sim 95\%$ ) получена величина 5 960 кал/моль. Столь малые величины энергии активации процесса восстановления внутреннего трения говорят о том, что этот процесс не диффузионный, так как процессам диффузии и самодиффузии соответствуют, как известно, значительно большие энергии активации. Следовательно, в процессе деформации под влиянием нагрузки  $P$  создаются такие несовершенства, движение которых (приводящее к рассеянию упругой энергии) в поле напряжений, создаваемом колеблющейся инерционной полосой, прикрепленной к нижнему концу образца, не связано с большой энергией активации.

Кемеровский государственный  
педагогический институт

Поступило  
10 IX 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Постников, Сборн. научн. тр. Кемеровск. горн. инст., **1**, 211 (1954).
- <sup>2</sup> В. С. Постников, Ю. В. Пигузов, Прибор типа РКФ-МИС, Изд. Инст. техн.-эконом. информации АН СССР, тема № 2, № ПС—55—448 (1955). <sup>3</sup> С. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, 1948. <sup>4</sup> R. King, B. Chalmers, Progr. Met. Phys., **1**, 127 (1949). <sup>5</sup> A. S. Nowicz, Progr. Met. Phys., **4**, 1 (1953). <sup>6</sup> В. С. Постников, Усп. физ. наук, **53**, 87 (1954). <sup>7</sup> G. B. Broop, A. H. Sully, Acta Metall., **3**, 460 (1955). <sup>8</sup> W. Köster, Arch. Eisenhüttenwes., **25**, 569 (1954). <sup>9</sup> A. S. Nowicz, J. Appl. Phys., **25**, 1129 (1954). <sup>10</sup> W. Köster, E. Stolte, Zs. Metallkunde, **45**, 356 (1954). <sup>11</sup> J. Weertman, J. Appl. Phys., **26**, 202 (1955). <sup>12</sup> W. Köster et al., Zs. Metallkunde, **46**, 84 (1955). <sup>13</sup> В. С. Постников, М. М. Беляев, Физика металлов и металловедение, **2**, 504 (1956). <sup>14</sup> O. D. Sherby, R. L. Orr, J. E. Dorp, J. Metals, **6**, № 1, 71 (1954). <sup>15</sup> H. I. Fusfeld, J. Appl. Phys., **24**, 1062 (1953). <sup>16</sup> В. М. Архаров, ЖТФ, **24**, 375 (1954). <sup>17</sup> T'ing-Sui Ke, Phys. Rev., **71**, 533 (1947). <sup>18</sup> В. С. Постников, ЖТФ, **24**, 1599 (1954).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. М. ТОЛСТОЙ и ПАНЬ БИНЬ-ЯАО

**О СКАЧКЕ СИЛЫ ТРЕНИЯ ПРИ ОСТАНОВКЕ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 2 II 1957)

Обеспечение плавности медленных перемещений, т. е. борьба с фрикционными автоколебаниями, а также использование и проверка существующих теорий этих колебаний<sup>(1-5)</sup> затрудняются главным образом следующими причинами.

1. Отсутствие сведений о наличии и величине мгновенного скачка силы трения при остановке<sup>(3)</sup>, существенно влияющего на условия устранения автоколебаний<sup>(5)</sup>.

2. Отсутствие экспериментальных данных о скоростной зависимости силы трения при скоростях скольжения, меньших примерно 1 мм/сек\*. Данные для больших скоростей<sup>(8)</sup> весьма разноречивы. Между тем, автоколебания с остановками облегчаются именно малостью скорости, так что знание скоростных характеристик в области весьма малых скоростей особенно важно для конкретизации и проверки теорий фрикционных автоколебаний.

Первый и второй вопросы тесно связаны, так как напрашивается предположение, что «мгновенный скачок» силы трения при остановке в действительности обусловлен весьма большой крутизной падающей скоростной характеристики силы трения при скоростях скольжения, приближающихся к нулю. Действительно, факторы, вызывающие рост силы статического трения со временем после остановки, должны начинать проявляться еще до полной остановки.

Сложность устранения первого из указанных затруднений вытекает, на первый взгляд, из условности понятия «мгновенности» возрастания силы трения. В отношении же второго затруднения создается как бы порочный круг: область малых скоростей скольжения особенно интересна для уточнения теории фрикционных автоколебаний, которые в свою очередь ответсны за неизученность этой области.

Для преодоления этих трудностей был видоизменен прибор, применявшийся одним из нас<sup>(9)</sup> при исследовании весьма медленного скольжения упругих систем по твердым поверхностям. Схема измененного прибора представлена на рис. 1.

Металлический ползун *A* покоится на трех ножках на плоской металлической пластинке *C*, установленной горизонтально. Ножки имеют радиус кривизны около 2 см в области касания с пластинкой. Ползун закреплен на пластинке *P*, из дюралюминия, соединяющей ползун с демпфером *D*. Противоположная *P* служит для совмещения центра тяжести всей подвижной системы с вертикалью, проходящей через центр ползуна. Нити подвеса *H* служат только для градуировки демпфера и при измерении силы трения удалены.

\* Исключение составляет работа<sup>(6)</sup> по измерению силы трения стали по индию и свинцу. Мгновенный рост силы трения со скоростью в области малых скоростей устранял автоколебания на этих мягких подкладках и позволил исследовать область скоростей до  $10^{-10}$  см/сек простейшем трибометре. В работе<sup>(7)</sup> сила трения определялась при скоростях до 30 м/сек, точным и косвенным путем: по минимумам осциллограмм автоколебаний ползуна при малых скоростях движущейся подкладки без учета силы инерции.

Перед измерениями ползун оттягивается влево вращением микровинта  $B$ . Затем легкий прямой стальной проволоочный стержень  $E$  снимается с крючка  $K_p$ , и ползун начинает замедленно двигаться вправо под действием уменьшающейся возвращающей силы, создаваемой пружиной  $K_1$ . В качестве демпфирующей жидкости  $Ж$  применялся раствор канифоли в масле в такой концентрации, чтобы скорости скольжения при максимальном натяге пружины  $K_1$  не превышали около  $100 \mu$  /сек ( $\eta \approx 3 \cdot 10^5$  пуаз). При этом замедление не превышает  $5 \cdot 10^{-4}$  см/сек<sup>2</sup>. При коэффициенте трения, например

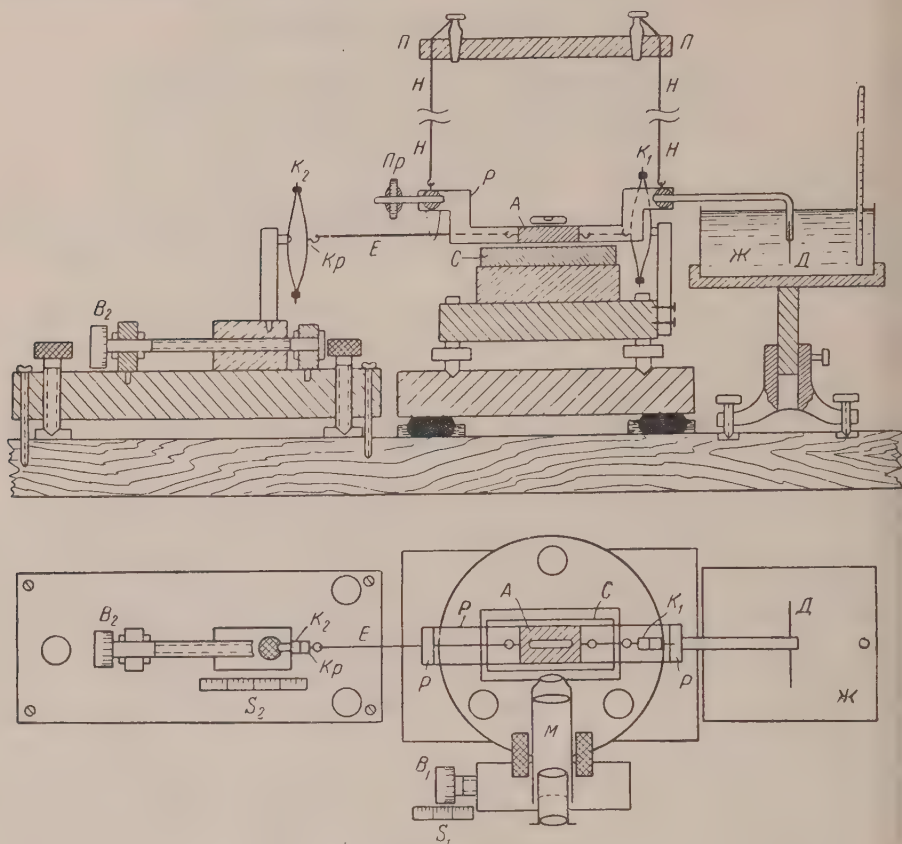


Рис. 1

$\mu = 0,1$  это соответствует отношению силы инерции к силе трения  $ma/\mu mg \leq 5 \cdot 10^{-6}$ .

Уравнение движения ползуна можно поэтому написать в виде

$$F(x) - \varphi(dx/dt) - f(dx/dt) = 0, \quad (1)$$

где  $F(x)$  — сила тяги пружины, являющаяся однозначной и известной градуировкой функцией координаты ползуна  $x$ , отсчитываемой по микровинту  $B_1$  микроскопа  $M$  с точностью до  $0,01$  мм;  $\varphi(dx/dt)$  — сопротивление демпфера, однозначно зависящее от скорости ползуна  $dx/dt = v$  при постоянной температуре;  $f(dx/dt)$  — сила кинетического трения. Из уравнения следует, что в условиях описываемых измерений сила трения  $f(v)$  однозначно определяется из измерений  $x(t)$ , поскольку известны  $F(x)$  и  $\varphi(v)$ . При этом из одной серии измерений координаты  $x$  в функции времени  $t$  с помощью микроскопа  $M$  и секундомера мы получаем всю кривую  $f(v)$  — от максимальной начальной скорости до сколь угодно малых скоростей при условии, однако, что во всем интервале скоростей результирующая характеристика



$f(v) + \varphi(v)$  является возрастающей. В интервале, где это не соблюдается, спад возвращающей силы  $F(x)$ , монотонный в условиях наших измерений, сопровождается ростом сопротивления  $\varphi(v) + f(v)$ , и уравнение (1) неприменимо. Признаки этого, в виде скачкообразного движения ползуна, наблюдались нами для свежих очищенных поверхностей, измерения с которыми поэтому отложены на последующую работу с еще более вязким демпфером.

Градуировка демпфера производилась непосредственно перед и после каждого из измерений скоростной характеристики силы трения. Систематического расхождения точек до и после измерения не наблюдалось. Градуировка демпфера, т. е. измерения  $\varphi(v)$ , производилась на той же установке с помощью подвеса  $H-P$ , возвращающая сила которого учитывалась.

Измерения мгновенного скачка силы трения при остановке производились следующим образом. Измерялся скачок силы трения при мгновенной остановке, которая может быть осуществлена только при изменении знака скорости. Когда ползун медленно доходил с точностью до 0,01 мм до равновесного положения  $x_\infty$ , соответствующего среднему значению силы кинетического трения  $f_0$ , пружина  $K_2$  с помощью винта  $B_2$  настраивалась на усилие  $F_2 = f(x_\infty - S_2) = -(2f_0 + \epsilon)$ , где  $S_2$  — отсчет по шкале  $S_2$  (рис. 1),  $x_\infty$  — отсчет по шкале  $S_1$  и  $\epsilon$  — произвольная величина. Раньше, чем наступала полная остановка ползуна, петля на левом конце проволочного стержня  $E$  надвигалась на слегка оттянутый направо крючок  $Kp$ . При плавном отпуске оттянутой пружины  $K_2$  в момент начала сцепления  $E$  с  $Kp$  происходил скачок внешней силы, действующей на ползун. Этот скачок равен усилию левой пружины, т. е.  $F_2 = -(2f_0 + \epsilon)$ . Он должен вызвать лишь мгновенную остановку ползуна с последующим скольжением влево, если мгновенный скачок силы трения  $\Delta F_0 < \epsilon$ , т. е. если изменение силы трения в момент изменения знака скорости (мгновенной остановки), равное  $[-(f_0 + \Delta F_0)] - [f_0] = -(2f_0 + \Delta F_0)$ , по абсолютному значению меньше скачка внешней силы  $F_2$ . Наоборот, изменения знака скорости не происходит, т. е. происходит полная остановка, если  $\epsilon < \Delta F_0$ , т. е. если изменение внешней силы  $F_2$  по абсолютному значению меньше изменения силы трения, сопро-

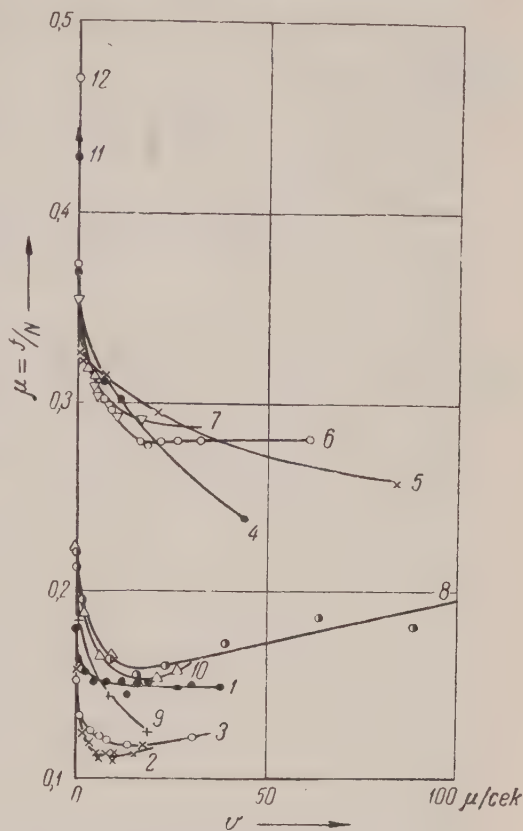


Рис. 2. Скоростные характеристики трения скольжения стали ЯИТ по той же стали при  $N = 105,8$  Г. 1—3 — после обработки кругом с зернистостью 60 (максимальная повторяющаяся высота неровностей  $H_{cp} = 3,8$  м, шаг неровностей  $L = 22,8 \div 31,5$  м) при естественной адсорбционной смазке, с протиркой от пыли перед измерениями; 4—7 — после шлифования на наждачной бумаге до  $H_{cp} = 0,14$  м и  $L = 2,5$  м с последующим нанесением олеиновой кислоты и удалением части смазки протиркой фильтром до средней толщины остаточного слоя  $h = 0,11 \div 0,17$  м (серо-голубой цвет 1-го порядка); 8—10 — то же, с удалением части смазки до исчезновения цветов 1-го порядка ( $h < 0,07$  м); 11 и 12 — непосредственно после шлифования до  $H_{cp} = 0,14$  и  $L = 2,5$  м; 11 — нижний предел коэффициента кинетического трения; 12 — статическое трение через  $\sim 1$  мин. после остановки



вождающего изменение знака скорости. Очевидно, что  $\Delta F_0$  равно минимальному значению  $\epsilon$ , вызывающему изменение знака скорости вместо полной остановки. Измерения  $\Delta F_0$  могут производиться и при движении ползуна влево, с той разницей, что тогда скачок внешней силы достигается скидыванием  $E$  с крючка  $Kp$ . Измерения производились для одинакового материала пластинки и ножек ползуна при постоянной нормальной нагрузке (рис. 2). Влияние нормальной нагрузки, природы трущихся металлов и природы граничной смазки будет исследоваться во второй стадии работы. Остается также продолжить исследование влияния микрогеометрии поверхностей и толщины слоев граничной смазки.

Из полученных данных видно, что во всех исследованных случаях трения с граничной смазкой, и в том числе для поверхностей с естественной адсорбционной смазкой, скоростные характеристики силы трения значительно отличаются от линейной зависимости. При  $100 > v > 15$   $\mu$ /сек крутизна характеристик сравнительно мала, но при дальнейшем уменьшении скорости она резко и прогрессивно возрастает. Измерения мгновенного скачка силы трения, произведенные методом, описанным выше, показали, что такой скачок во всех исследованных случаях (кривые 1—10) отсутствует, т. е. начальное значение силы статического трения совпадает с  $f_0 = \lim_{v \rightarrow 0}$  в пределах погрешности измерения сил, соответствовавшей не более 1% от  $f_0$ .

Наблюдаемый характер зависимости  $f(v)$  усложняет задачу уточнения теории фрикционных автоколебаний, поскольку аналитическое выражение  $f(v)$  должно быть введено в уравнение движения колеблющейся системы. Однако в приближенной теории резкий рост силы трения при столь малых скоростях может рассматриваться как скачок при остановке.

Крутой прогрессирующий рост силы трения при уменьшении скорости скольжения, несомненно, связан с увеличением времени «противостояния» выступов трущихся поверхностей, что ведет к росту эффективной суммарной площади контактов за счет смятия выступов и, как отметил Б. В. Дерягин, за счет более полного локального выдавливания граничной смазки.

Впрочем, наблюдаемый нами характер зависимости  $f(v)$  не является универсальным для металлов, так как при скольжении твердого металла по весьма пластичному, судя по результатам для стали на индии и свинце (6%), преобладает эффект непрерывного пропахивания мягкого металла выступами твердого, что ведет к монотонному росту силы трения с ростом скорости при скоростях еще меньших порядков.

В качестве побочного результата следует отметить оптимум средней толщины слоя смазки, нанесенной на шероховатую поверхность (ср. точки 11 с кривыми 4—7 и 8—10 рис. 2). С ростом количества смазки сверх оптимума увеличивается истинная площадь контакта граничных слоев за счет заполнения впадин поверхностей, что ведет к росту сопротивления скольжению.

Московский станкоинструментальный институт  
им. И. В. Сталина

Поступило  
30 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

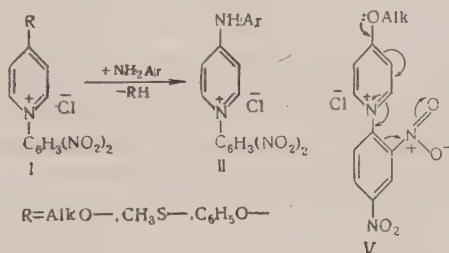
- <sup>1</sup> Н. Л. Кайдановский, С. Э. Хайкин, ЖТФ, 3, 1 (1933); С. Э. Хайкин, Л. П. Лисовский, А. Е. Саломонович, Тр. конф. по трению и износу в машинах, 1, 1940, стр. 480. <sup>2</sup> А. Ю. Ишлинский, И. В. Крагельский, ЖТФ, 14, 276 (1944). <sup>3</sup> S. Thomas, Phil. Mag., 9, 329 (1930); Н. Blok, Soc. Automob. Eng., 46, 54 (1940). <sup>4</sup> М. Е. Эльясберг, Станки и инструм., № 11—12 (1951). <sup>5</sup> Б. В. Дерягин, В. Э. Пуш, Д. М. Толстой, ЖТФ, 26, 6 (1956). <sup>6</sup> J. T. Burwell, E. Rabinovicz, J. Appl. Phys., 24, № 2, 136 (1953). <sup>7</sup> F. P. Bowden, D. Tabor, Friction and Lubrication of Solids, Oxford, 1950. <sup>8</sup> И. В. Крагельский, В. С. Щедров, Развитие науки о трении, Изд. АН СССР, 1956; С. А. Маней, А. J. Phys., 20, № 4, 203 (1952); McFarlane, D. Tabor, Proc. Roy. Soc., A, 202, 2 (1950); И. В. Крагельский, И. Э. Виноградова, Коэффициенты трения, 195 стр. 26. <sup>9</sup> Д. М. Толстой, Сборн. тр., посв. памяти акад. П. П. Лазарева, Изд. АН СССР, 1956, стр. 183.

А. Ф. ВОМПЕ, Н. В. МОНИЧ, Н. Ф. ТУРИЦЫНА и Л. В. ИВАНОВА

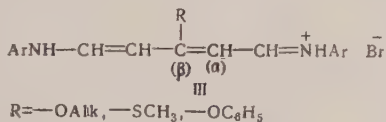
# НОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ И СИНТЕЗ γ-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 VI 1957)

Ранее нами была предпринята попытка разорвать пиридиновое кольцо γ-алкокси-, фенокси- и метилмеркаптозамещенных пиридинах действием хлор-(2,4-динитрофенилатов) пиридиновых оснований (I) ароматическими аминами (1). Оказалось, что при этом пиридиновое кольцо не разрывается, а происходит замещение алкокси(метилмеркапто-, фенокси)-группы на остаток ароматического амина, с образованием хлор-(2,4-динитрофенилатов) γ-ариламинопиридинов (II) (1):



В дальнейшем нам удалось осуществить разрыв пиридинового кольца γ-алкокси(метилмеркапто-, фенокси)пиридинах при действии на эти соединения бромистого циана и ароматических аминов (2). При этом были получены соли дианилов β-алкокси(метилмеркапто-, фенокси)замещенных глутаконовых альдегидов (III).



Из этих соединений β-алкоксизамещенные (III;  $R = \text{AlkO}-$ ) отличаются большой неустойчивостью уже в кристаллическом состоянии\*. Особенно неустойчивы их спиртовые растворы, которые быстро обесцвечиваются при нагревании. При хранении препаратов, особенно в летние месяцы, они постепенно превращаются в слабо-желтые кристаллические вещества, пропитанные жидкостью. Несколько более устойчив бромгидрат дианила β-феноксиглутаконового альдегида. Однако, при длительном хранении или при нагревании он также разлагается.

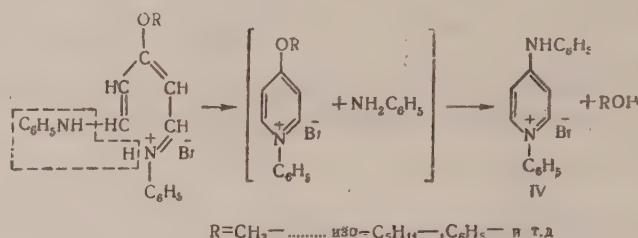
Исследование кристаллических продуктов, полученных в результате превращения солей дианилов (III;  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5-$ ,  $R = -\text{OAlk}, -\text{OC}_6\text{H}_5$ ),

\* Это обстоятельство, по-видимому, послужило причиной неудачных опытов Эберта по расщеплению γ-метоксипиридина бромистым цианом и анилином. Ему не удалось выделить бромгидрат дианила β-метоксиглутаконового альдегида (3).

показало, что все они являются одним и тем же веществом — бромфенилатом  $\gamma$ -фениламинопиридина IV (светло-желтые гигроскопичные иглы) Т. пл. 192—193°.

Найдено \* %: N 8,52; 8,39; Br 24,45; 24,68  
 $C_{17}H_{15}N_2Br$ . Вычислено %: N 8,57; Br 24,44

Образование соединения IV протекает по общей схеме:



В случае  $\beta$ -феноксипроизводного III в продуктах превращения был обнаружен фенол. Таким образом, открытая Цинке реакция циклизации солей дианилов глутаконового альдегида в N-арилпиридиниевые соли протекающая в сравнительно жестких условиях (плавление, нагревание с концентрированной соляной кислотой и т. д.) <sup>(4)</sup>, в данном случае проходит необычайно легко.

Исследованные превращения можно рассматривать как частный случай общей реакции замещения  $\gamma$ -алкокси (фенокси)-групп остатками ароматических аминов в пиридиниевых солях, содержащих электроотрицательные радикалы ( $C_6H_3(NO_2)_2 - , C_6H_5 -$ ) у циклического азота (ср. <sup>(1)</sup>). Несомненно, здесь проявляется сопряжение *p*-электронов атома кислорода в группе  $-OAlk(-OC_6H_5)$  с остальной частью молекулы пиридиниевой соли (см., например, V), которое придает этим соединениям характер оксониевых солей (ср. <sup>(5)</sup>).

Большой склонностью к циклизации обладает бромгидрат дианила  $\beta$ -метилмеркаптоглутаконового альдегида (III;  $Ar = C_6H_5 - , R = -SCH_3$ ). При этом, однако, реакция останавливается на стадии образования бромфенилата  $\gamma$ -метилмеркаптопиридина. Такое течение реакции становится понятным, если учесть, что атом серы в бромфенилате  $\gamma$ -метилмеркаптопиридина находится частично в ониевом состоянии (ср. V) и что сульфониевые соли отличаются меньшей реакционной способностью по сравнению с солями оксония.

Усиление электроотрицательного характера радикала, связанного с атомом азота в  $\gamma$ -метилмеркаптопиридине, приводит к обмену метилмеркаптогруппы на остаток амина: хлор-(2,4-динитрофенилат)  $\gamma$ -метилмеркаптопиридина реагирует с ароматическими аминами, хотя и несколько медленнее, чем  $\gamma$ -алкоксипроизводные (ср. <sup>(1)</sup>).

Нас заинтересовал вопрос о подвижности алкоксигруппы в галондалкилатах  $\gamma$ -алкоксипиридинов. Оказалось, что при взаимодействии йодметилата  $\gamma$ -метоксипиридина с анилином (в спиртовом растворе при нагревании на водяной бане) происходит отщепление йодистого метила и образуется N-метил- $\gamma$ -пиридон. Йодметилат  $\gamma$ -фениламинопиридина при этом не был обнаружен.

Следовательно, для придания алкоксигруппе способности к замещению недостаточно лишь перехода циклического атома азота в четырехвалентное состояние, а необходимо, кроме того, наличие у этого атома электроотрицательного радикала.

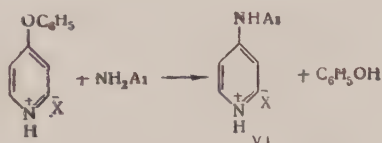
\*После высушивания в вакууме при 40—50°.



Далее была исследована способность к замещению на остатки ароматических аминов фенокси групп в йодметилате  $\gamma$ -феноксипиридина. Отщепление галогидного арила (под действием ароматического амина) в данном случае казалось крайне мало вероятным. При нагревании йодметилата  $\gamma$ -феноксипиридина с анилином (115—120°) был получен йодметилат  $\gamma$ -фениламинопиридина (выход  $\sim 88\%$ ).

В дальнейшем оказалось, что обмен фенокси группы на остаток ароматического амина легко протекает при нагревании смеси галоидоводородной соли  $\gamma$ -феноксипиридина с ароматическим амином, либо соли ароматического амина с  $\gamma$ -феноксипиридином. Обмен фенокси группы не происходит, однако, при нагревании смеси солей  $\gamma$ -феноксипиридина с ароматическим амином.

Отсюда следует, что в реакции принимают участие  $\gamma$ -феноксипиридиний-катион и свободный амин:



Ar:  $\text{C}_6\text{H}_5$  — (84—86), (n)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  — (86), (o)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  — ( $\sim 58$ ),  
(n)  $\text{ClC}_6\text{H}_4$  — ( $\sim 73$ ), (n)  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  — (83),  $\alpha$  —  $\text{C}_{10}\text{H}_7$  — (42) \*

Естественно возникла мысль о проведении реакции  $\gamma$ -феноксипиридина с солями жирных аминов и простейшими солями аммония. Оказалось, что фенокси группа может быть таким способом замещена на аминогруппу на остатки первичных и вторичных алифатических аминов. Так, при плавлении  $\gamma$ -феноксипиридина с бромгидратом циклогексиламина (200—210°, 1 час) был получен  $\gamma$ -циклогексиламинопиридин (выход 72%). Бесцветные призмы (из эфира). Т. пл. 147—148°.

Найдено %: N 15,87; 16,05  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Вычислено %: N 15,90

Аналогичным образом был синтезирован  $\gamma$ -диметиламинопиридин (190—200°, 1 час). Выход 82%. Бесцветные пластинки с т. пл. 112—113°. Т. пл. пикрата 204—206° (ср. (6)).

Далее было найдено, что при нагревании  $\gamma$ -феноксипиридина с хлористым аммонием в открытом сосуде (300—310°, 1 час) легко образуется  $\gamma$ -аминопиридин (выход 90—95%); для экстракции  $\gamma$ -аминопиридина из водного раствора применялся *n*-бутанол, что очень упрощает выделение этого основания.

Получение  $\gamma$ -аминопиридина по этому способу значительно превосходит в отношении простоты и удобства операций известные синтезы Генигса и Грейнера (7) и Хертога и Оверхоффа (8), которые в силу ряда ограничений практически не могут быть использованы для синтеза замещенных по аминогруппе пиридинов. Между тем, исследованная нами реакция может служить удобным общим методом получения различных  $\gamma$ -аминозамещенных пиридинов.

Следует отметить, что  $\gamma$ -феноксипиридин ведет себя в реакции с солями аминов аналогично 9-феноксиакридину (9). Эту аналогию трудно, однако, было предвидеть, так как известно, что 9-алкоксиакридины реагируют с солями аминов отлично от  $\gamma$ -алкоксизамещенных пиридинов хинолинов (10).

\* В скобках указаны процентные выходы  $\gamma$ -ариламинопиридинов (VI).



Когда наше исследование подходило к концу, появилась статья Иерхеля с сотрудниками, посвященная реакциям солей  $\gamma$ -пиридил-пиридина (<sup>11</sup>). Немецкие исследователи, исходя из иных соображений, пришли к мысли о возможности синтеза  $\gamma$ -аминопиридина путем взаимодействия  $\gamma$ -феноксипиридина с аммиаком. В экспериментальной части работы отсутствует, однако, описание этих опытов.

Всесоюзный научно-исследовательский кинофотоинститут  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Ф. Вомпе, Н. Ф. Турицына, И. И. Левкоев, ДАН, 65, 839 (1949).  
<sup>2</sup> А. Ф. Вомпе, О расщеплении пиридиновых оснований, Докторская диссертация М., 1951. <sup>3</sup> G. Ebert, Dissertation, Dresden, 1913. <sup>4</sup> Th. Zincke, G. Heuser, W. Möller, Lieb. Ann., 333, 328 (1904). <sup>5</sup> H. Meerwein, G. Hinz et al. J. prakt. Chem., (2), 147, 257 (1937); H. Meerwein, E. Battenberg et al. J. prakt. Chem., (2) 154, 83 (1939). <sup>6</sup> E. Koenigs, H. Friedrich, H. Juran, Ber., 58, 2275 (1925). <sup>7</sup> E. Koenigs, H. Greiner, Ber., 64, 1054 (1931). <sup>8</sup> H. J. den Hertog, J. Overhoff, Rec. trav. Chim., 69, 468 (1950). E. Ochiah, J. org. Chem., 18, 534 (1953). <sup>9</sup> Н. С. Дроздов, О. М. Чернцов, ЖОХ, 5, 1736 (1935). <sup>10</sup> H. J. Barber, J. H. Wilkinson, W. G. H. Edwards, J. Soc. Chem. Ind., 66, 411 (1947). <sup>11</sup> D. Jerchel, H. Fischer, K. Thomas, Chem. Ber., 89, 2921 (1956).

А. М. ЗУБКО и Е. З. СПЕКТОР

# К ВОПРОСУ О ГРАФИТИЗАЦИИ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 14 XI 1956)

При рентгенографическом исследовании графитизации коксов обнаружено, что на рентгенограммах образцов, обожженных при температуре 1700—1800° появляются узкие линии, расположенные под углами 22°35' (интенсивная линия), 33° (слабая) и 41°45' (интенсивная). Положение этих линий, как видно из рис. 1 и табл. 1, не совпадает ни с положением линий  $\alpha$ -модификации графита, ни с положением линий, характерных для  $\beta$ -графита. Расчет углового положения графитных линий произведен как для расстояния между слоями в кристалле графита  $d = 3,35 \text{ \AA}$ , так и для  $d = 3,42 \text{ \AA}$ , характерного для сетчатой структуры углерода.

Таблица 1

Индексы графитов	Модификация графита	$\theta$ для $d=3,35 \text{ \AA}$	$\theta$ для $d=3,42 \text{ \AA}$	$\theta$ доп. лин. наблюд. на снимках	Индексы раствора Si в Fe	Параметр решетки	Концентр. кремния, %
002	$\alpha + \beta$	13°20'	13°				
100	$\alpha$	21°10'	21°10'				
10 <sup>2/3</sup>	$\beta$	21°46'	21°39'				
101	$\alpha$	22°20'	22°15'	22°36'	110	2,84	13
10 <sup>3/4</sup>	$\beta$	23°14'	23°				
004	$\alpha + \beta$	27°18'	26°44'				
110	$\alpha + \beta$	38°44'	38°44'	~33°	200		
112	$\alpha$	41°48'	41°40'	41°43'	211	2,84	13
006	$\alpha + \beta$	43°42'	42°24'				

Тот факт, что положение вышеуказанных линий близко к положению линий графита (линий, расположенных под углом 22°35' к линии графита (101) и под углом 41°45' к линии графита (112)), позволил, по-видимому, некоторым исследователям считать эти линии принадлежащими особой модификации графита. Так, в работе (1) сообщается об искусственно полученной путем обжига нефтяного кокса модификации  $\beta$ -графита с параметрами  $a$  и  $c$  большими, чем у естественного  $\beta$ -графита. В работе (2) приведены данные, из которых сделан вывод, что температура начала графитизации исследованных автором углеродистых веществ равна 1700°. Оба эти вывода не согласуются с известными из литературы экспериментальными данными по изучению графитизации углеродистых веществ. В ряде работ (3, 4) показано, что при относительно большом изменении параметра  $c$  у разных углеродистых веществ в зависимости от условий их образования (угли разной степени метаморфизма, торф, саж, коксы и др.) параметр  $a$  остается постоянным и равным 1,42 Å для самых разнообразных углеродистых веществ. Убедительными представляются также данные (5), согласно которым начало истинной

графитизации происходит только при температуре  $2000^{\circ}$ . На рентгенограммах в этих случаях появляются широкие максимумы от косых плоскостей графита (101) и (112), а максимумы (002) и (004) смещаются в сторону больших углов (при графитизации расстояние между слоями уменьшается от 3,42 Å до 3,36 Å).

Ниже излагаются дополнительные данные, полученные нами при исследовании графитизации углеродистых веществ. Представляло интерес выяснить природу неуглеродных дифракционных линий, которые обнаруживаются на рентгенограммах коксов, обожженных при температуре  $1700$ — $1800^{\circ}$ . Исследование большого количества данных

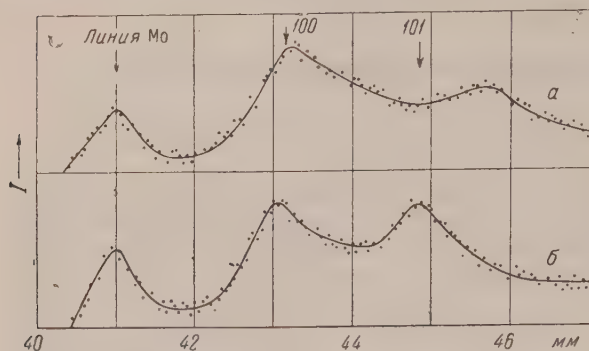


Рис. 1. Микрофотограммы линий 100 и 101; а — кокса, отожженного при  $1700^{\circ}$ , б — графита. По оси абсцисс здесь и на рис. 2 отложены расстояния от центра снимка

спектрального анализа показало, что в углеродистых веществах (коксах) и после их очень тщательного обеззоливания, обнаруживаются следы железа, кремния и алюминия. Естественно было в таком случае допустить наличие в коксах не больших количеств окислов железа, кремния и алюминия. Согласно данным физико-химического анализа <sup>(6)</sup> при температурах  $1700$ — $1800^{\circ}$  имеет место интенсивный процесс

восстановления кремния из его окислов твердым углеродом. Наличие в углеродистом веществе атомов железа ускоряет процесс восстановления кремния, сопровождая его образованием соединения FeSi. Учитывая эти данные, можно было предположить, что неуглеродные линии, обнаруживаемые на рентгенограммах коксов, обожженных при температуре  $1700$ — $1800^{\circ}$ , принадлежат  $\alpha$ -твердому раствору кремния в железе. Для проверки этого предположения по положению линий на рентгенограммах (считая их отражениями (110), (200), (211) пространственно центрированной решетки) был определен параметр решетки. По значениям последнего рассчитана концентрация кремния в растворе Si в Fe, которая для ряда образцов оказалась равной 10—13%. Этот результат хорошо согласуется с диаграммой состояния Fe—Si <sup>(6,7)</sup>, согласно которой максимальное содержание кремния в твердом растворе Si в Fe при комнатной температуре составляет 13%.

Предположение об образовании в коксах, обожженных при температурах  $1700$ — $1800^{\circ}$ , твердого раствора кремния в железе подтверждается опытами с тростниковым углеродом. Нами был подвергнут обжигу чистый тростниковый углерод и тот же углерод с незначительными добавками окислов железа и кремния. На рентгенограмме чистого тростникового углерода обнаруживаются только максимумы (002), (100), (004) и (110), характерные для сетчатой структуры <sup>(4)</sup>, на рентгенограммах же тростникового углерода с добавками окислов железа и кремния отчетливо проявляются и линии, расположенные под углами  $22^{\circ}36'$ ,  $33^{\circ}$  и  $41^{\circ}44'$ . При температурах обжига  $1900$ — $2000^{\circ}$  линии  $\alpha$ -твердого раствора кремния в железе не обнаруживаются. Это можно объяснить тем, что при температурах  $1900$ — $2000^{\circ}$  упругость пара, а следовательно, и скорость испарения твердого раствора резко возрастают <sup>(6)</sup>. При этом скорость испарения увеличивается с уменьшением внешнего давления, что видно из рис. 2, на котором приведены микрофотограммы рентгенограмм в области углов от  $20$  до  $23^{\circ}$ .

Все приведенные выше данные однозначно подтверждают предположение, что линии, появляющиеся на рентгенограммах коксов и других углеродистых веществ, обожженных при температурах  $1700$ — $1800^{\circ}$ , принад-

жежат  $\alpha$ -твердому раствору Si в Fe. Образование твердого раствора кремния в железе при температурах 1700—1800° наблюдается не только при обжигах коксов в лабораторных условиях. На рентгенограммах образцов коксов, отобранных из горна доменной печи, также обнаруживаются достаточно интенсивные линии под углами: 22°28'—22°40'; 32°40'—33°; 41°40'—41°46'.

### Выводы

Показано, что обжиги коксов при температурах 1700—1800° сопровождаются образованием  $\alpha$ -твердого раствора кремния в железе. На рентгенограммах в этих случаях проявляются узкие линии под углами 22°35', 32°45' и 41°45'.

При исследовании графитизации окислительных веществ при температурах выше 1600° следует учитывать возможность образования в этих веществах твердого раствора кремния в железе. Угловое положение дифракционных линий твердого раствора близко к положению линий графита, что может послужить источником ошибочных выводов о характере графитизации.

Институт металловедения и физики металлов  
Центрального научно-исследовательского  
института черной металлургии

Поступило  
5 XI 1956

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. Cochánovska, Czechoslov. J. Phys., 3, 3 (1953). <sup>2</sup> R. Franklin, Acta Crystall., 4, 3, 253 (1951). <sup>3</sup> J. Gibson M. Holohan, H. Rily, J. Chem. Phys., 1946, 456. <sup>4</sup> А. Е. Бреслер, В. И. Забавин, А. М. Зубко, ДАН, 87, № 4 (1952). <sup>5</sup> Н. Ф. Кунин, С. В. Шулепов, ДАН, 104, № 3 (1955). <sup>6</sup> В. П. Елюшин, Ю. А. Павлов, Б. Е. Левин, Ферросплавы, М., 1951. <sup>7</sup> М. Хансен, Структура бинарных сплавов, М.—Л., 1941.

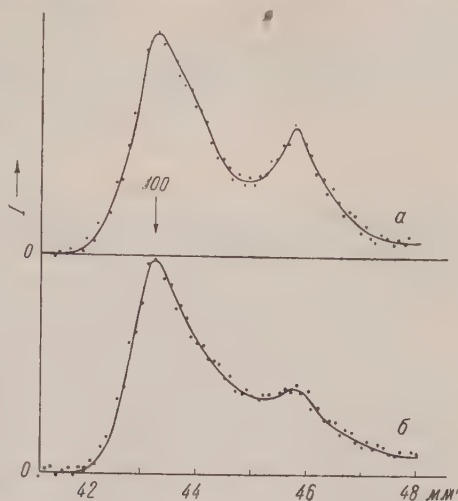


Рис. 2. Микрофотограммы: *a* — кокса, отожженного при 1700° при  $p=400$  мм рт. ст., *б* — того же кокса, отожженного при 1700° при  $p=40$  мм рт. ст.

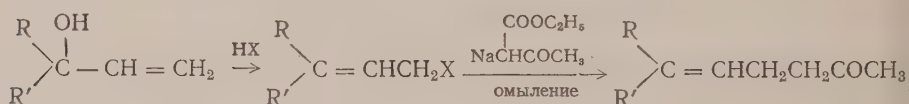


Академик И. Н. НАЗАРОВ, С. М. МАКИН, В. Б. МОЧАЛИН, Д. В. НАЗАРОВА,  
В. П. ВИНОГРАДОВ, Б. К. КРУПЦОВ, И. И. НАЗАРОВА и О. А. ШАВРЫГИНА

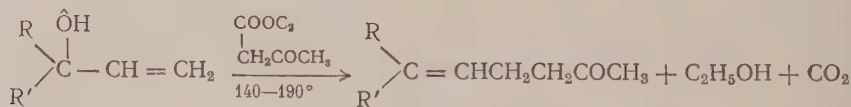
# СИНТЕЗ АНАЛОГОВ МЕТИЛГЕПТЕНОНА И МЕТИЛГЕПТАДИЕНОН

Синтез аналогов метилгептенона и метилгептадиенона представляет интерес для получения соответствующих аналогов линалоола, гераниола, цитраля, дегидроцитраля, фарнезола, ионона и других природных изопреноидных соединений. Исходные ацетиленовые спирты, необходимые для نامических синтезов, получались по разработанному в нашей лаборатории методу конденсацией кетонів с ацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали под давлением (1). При селективном гидрировании в присутствии палладия на углекислом кальции ацетиленовые спирты почти количественно превращаются в соответствующие виниловые спирты (2), последние — в соответствующие аналоги метилгептенона тремя различными методами, как это было описано в предыдущем сообщении (3).

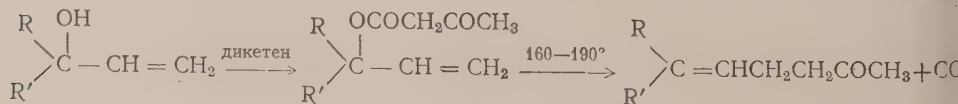
**Метод А.** Действием газообразного хлористого или бромистого водорода на третичные виниловые спирты при температуре 0—20° легко образуются первичные галоидопроизводные аллильного типа (4), при конденсации которых с натрацетоексусным эфиром и последующем омылении получают аналоги метилгептенона с общим выходом 70—75% на взятое в реакцию винилкарбинолы:



**Метод Б.** При температуре 140—190° третичные виниловые спирты непосредственно реагируют с ацетоексусным эфиром, при этом выделяется почти теоретическое количество этилового спирта и углекислого газа и образуются аналоги метилгептенона с выходом 60—70% (5):



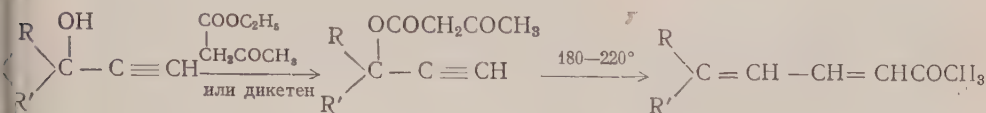
**Метод В.** Действием дикетена на третичные виниловые спирты в присутствии небольших количеств триэтиламина или пиперидина образуются с выходом 80—90% ацетоексусные эфиры этих спиртов (табл. 2), пиролиз которых при 160—190° также приводит к образованию аналогов метилгептенона с выходом 70—75% (6):



Необходимый для синтеза ирона 2,3-диметил-2-гептен-6-он (IV) был получен с выходом 60—75% всеми тремя описанными выше методами

Исходный диметилизопропенилкарбинол получен действием метиллития на метилметакрилат.

Мы детально изучили также синтез аналогов метилгептадиенона по методам Б и В. Нагревание третичных ацетиленовых спиртов с ацетоуксусным эфиром, так же как и пиролиз полученных с помощью дикетена ацетоуксусных эфиров этих спиртов (табл. 2), дает возможность получать аналоги метилгептадиенона с выходом 60—70% (7).



Все полученные нами аналоги метилгептенона (кроме кетонів I—IV) и метилгептадиенона сведены в табл. 1.

Аллилацетон (I) (9), кротилацетон (II) и хлоркротилацетон (III) (8) получались с выходом около 70% лишь по методу А — взаимодействием соответствующих галондопроизводных с натрацетоуксусным эфиром.

Необходимо отметить, что в случае винилциклопентанола выход непредельного кетона (X) по методам Б и В сильно снижается вследствие иного направления пиролиза его ацетоуксусного эфира с образованием ацетона и углеводорода: (1-винил-Δ'циклопентена).

Диметилизопропенилкарбинол. К эфирному раствору метиллития, приготовленному из 9,1 г лития и 91 г иодистого метила в 100 мл сухого эфира, при  $-10^\circ$  в течение двух часов добавлено 25 г метилметакрилата в 70 мл эфира, а затем реакционная масса нагревалась 40 мин. при кипении эфира.

Литиевый алкоголь разложен при охлаждении ледяной водой, эфирный слой отделен, высушен поташом и разогнан. Получено 20,3 г (81%) диметилизопропенилкарбинола с т. кип.  $115-116^\circ$ ;  $n_D^{20} 1,4320$ ;  $d_{20}^{20} 0,8437$ ; —  $MR$  найдено 30,67; вычислено 30,96.

Найдено %: С 72,00; Н 12,00  
 $C_6H_{12}O$ . Вычислено %: С 72,12; Н 11,95

Подвижных водородов найдено 1,00; 0,96.

Ацетоацетат диметилизопропенилкарбинола. К смеси 15 г диметилизопропенилкарбинола и 5 капель триэтиламина при  $60-70^\circ$  в течение 15 мин. добавлено 15 г дикетена. Смесь нагревалась 2,5 часа при  $80^\circ$ , растворена в эфире, эфирный раствор промыт 5% бикарбонатом, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 26,2 г (95%) ацетоацетата диметилизопропенилкарбинола с т. кип.  $68-69/2$  мм;  $n_D^{20} 1,4479$ ;  $d_{20}^{20} 0,9915$ ;  $MR$  найдено 49,56; вычислено 49,58.

Найдено %: С 65,32; 65,25; Н 8,62; 8,37  
 $C_{10}H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 65,22; Н 8,70

Диметилгептенон (IV). Метод А. К натрацетоуксусному эфиру, приготовленному из 1100 мл метанола, 60 г металлического натрия и 365 г ацетоуксусного эфира, в течение 85 мин. при перемешивании и охлаждении внесено 415 г 2,3-диметил-4-бром-бутена-2 (т. кип.  $69-71/40$  мм), полученного насыщением 230 г 2,3-диметилбутадиена (без растворителя) сухим бромистым водородом при  $-5^\circ$ . Смесь перемешивалась 3 часа при  $65^\circ$ , метанол отогнан в слабом вакууме, а остаток нагревался с раствором 120 г едкого натра в 800 мл воды 3 часа при  $70^\circ$ . Реакционная масса при охлаждении подкислена соляной кислотой, продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 278 г (79%) диметилгептенона (IV) с т. кип.  $78-80/15$  мм;  $n_D^{20} 1,4500$ ;  $d_{20}^{20} 0,8688$ ;  $MR$  найдено 43,33; вычислено 43,30 (10). Действием кротилбромидом на Na-ацето-

уксусный эфир аналогичным образом с выходом 63% получен кротилацетон (V) с т. кип. 75—77°/60 мм;  $n_D^{20}$  1,4292;  $d_4^{20}$  0,8442;  $MR$  найдено 34,26, вычислено 34,07<sup>(11)</sup>.

Метод В. 18,4 г ацетоацетата диметилизопропенилкарбинола нагревались при температуре 170—175° в течение 45 мин. Выделилось 2330 мг

Таблица 1

№№ п. п.	Формула и константы: т. кип. °С/мм; $n_D^{20}$ ; $d_4^{20}$	Выход, % <sup>1</sup>			Найд., %		Выч., %		Семикарбазон или 2,4 — ДНФГ		
		А	Б	В	С	Н	С	Н	т. пл., °С	N, %	
										найде- но <sup>3</sup>	вычис- лено
V	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5$ 75—77/11; 1,4420; 0,8603	73	—	62	77,18	11,34	77,08	11,51	113—114 <sup>3</sup> 60—61 <sup>4</sup>	21,31 <sup>3</sup> 17,48 <sup>4</sup>	21,32 <sup>3</sup> 17,49 <sup>4</sup>
VI	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $изо\text{-C}_6\text{H}_7$ 85—87/10; 1,4445; 0,8570	76	—	60	77,84	11,41	77,93	11,69	124 <sup>3</sup> 58 <sup>4</sup>	19,89 <sup>3</sup> 16,64 <sup>4</sup>	19,90 <sup>3</sup> 16,77 <sup>4</sup>
VII	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ трет.- $\text{C}_6\text{H}_9$ 96—98/16; 1,4488; 0,8557	70	60	72	78,80	12,06	78,57	11,90	158—159 <sup>3</sup> 94—96 <sup>4</sup>	18,49 <sup>3</sup> 16,08 <sup>4</sup>	18,66 <sup>3</sup> 16,07 <sup>4</sup>
VIII	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $изо\text{-C}_6\text{H}_7$ 120/25; 1,4466; 0,8496	82	70	80	79,33	12,20	79,05	12,16	148 <sup>3</sup> 84 <sup>4</sup>	17,68 <sup>3</sup> 15,54 <sup>4</sup>	17,68 <sup>3</sup> 15,46 <sup>4</sup>
IX	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5$ 64—66/1; 1,4780; 0,9848	68	72	71	79,40	10,95	79,50	10,85	78 <sup>4</sup>	16,15 <sup>4</sup>	16,20 <sup>4</sup>
X	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5$ 73—75/2; 1,4790; 0,9250	—	40	16	79,19	10,56	79,00	10,50	90 <sup>4</sup>	17,34 <sup>4</sup>	16,85 <sup>4</sup>
XI	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COCH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5$ 93—94/10; 1,5161; 0,8943	—	—	61	78,30	10,03	78,21	10,21	164 <sup>3</sup>	21,64 <sup>3</sup>	21,52 <sup>3</sup>
XII	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COCH}_3$ $изо\text{-C}_6\text{H}_7$ 103—104/11; 1,5166; 0,8904	—	—	59	78,92	10,48	79,89	10,59	161 <sup>3</sup>	20,24 <sup>3</sup>	20,08 <sup>3</sup>
XIII	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COCH}_3$ трет.- $\text{C}_6\text{H}_9$ 78—80/1; 1,5160; 0,8930	—	69	60	79,42	10,94	79,52	10,84	194 <sup>3</sup> 186 <sup>4</sup>	18,88 <sup>3</sup>	18,83 <sup>3</sup>
XIV	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COCH}_3$ $изо\text{-C}_6\text{H}_7$ 66—67/0,2; 1,4925; 0,8783	—	56	62	80,14	11,08	79,93	11,18	147 <sup>3</sup> 203 <sup>4</sup>	17,83 <sup>3</sup> 15,81 <sup>4</sup>	17,70 <sup>3</sup> 15,53 <sup>4</sup>
XV	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COCH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5$ 98—100/1; 1,5290	—	37	38	80,31	9,61	80,50	9,75	183 <sup>4</sup>	16,10 <sup>4</sup>	16,27 <sup>4</sup>
XVI	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COCH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5$ 75—77/1; 1,5258	—	13	14	79,80	9,26	80,00	9,33	198 <sup>4</sup>	16,95 <sup>4</sup>	17,27 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> А, Б, В — методы получения.

<sup>2</sup> Повторные анализы всюду опущены.

<sup>3</sup> Данные относятся к семикарбазону.

<sup>4</sup> Данные относятся к 2,4-динитрофенилгидразону.

углекислого газа. Продукт перегнан в вакууме и при этом получено 8,4 г (60%) диметилгептенона (IV) с т. кип. 78—80°/15 мм;  $n_D^{20}$  1,4500.

Циклогексилиденпентанон (IX). Метод Б. 207 г винилциклогексанола и 224 г ацетоуксусного эфира нагревались 7 час. с постепенным повышением температуры от 134 до 198°. Выделилось 28,7 л углекислого газа и отогналось 89,7 г этилового спирта с примесью 1-винил-Δ'-циклогексена с т. кип. 72—78°. При разгонке остатка

вакууме получено 194 г (72%) 1-циклогексиденпентанона-4 с т. кип. 4—66°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4770.

Трет.-бутилгептадиенон (XIII). Метод Б. Смесь 12,6 г этил-трет.-бутилэтинилкарбинола (т. кип. 141—142°) и 13 г ацетоуксусного эфира нагревалась 3 часа при 190—220°. Выделилось 2200 мл углекислого газа и отогналось 6,9 мл жидкости с т. кип. 70—77°.

Таблица 2

№ п. п.	RR'	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR*		Найд., %		Выч., %**		Выход, %
					найд.	выч.	С	Н	С	Н	
Ацетоацетаты винилкарбинолов общей формулы											
					<div>ОСОСН<sub>3</sub>СОСН<sub>3</sub></div> <div><math>\begin{matrix} \text{R} \\   \\ \text{R}'\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}</math></div>						
XVII	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62—63/0,5	1,4429	0,9809	49,78	49,58	65,48	8,59	65,19	8,75	82
XVIII	CH <sub>3</sub> <i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70—72/0,5	1,4478	0,9760	54,36	54,20	66,88	9,32	66,64	9,15	81
XIX	CH <sub>3</sub> трет.-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90—91/4	1,4552	0,9736	59,10	59,42	68,00	9,67	67,92	9,43	83
XX	<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87—88/1,5	1,4586	0,9773	63,37	63,43	69,28	9,97	69,00	9,80	80
XXI	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100—103/1	1,4730	—	—	—	68,41	8,72	68,60	8,58	89
XXII	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	87/1	1,4571	—	—	—	67,42	8,17	67,40	8,16	78

Ацетоацетаты этинилкарбинолов общей формулы $\text{R}'\text{C}(\text{R})\equiv\text{CH}$ $\text{R}'\text{C}(\text{R})\equiv\text{CH}$											
XXIII	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	73—74/1	1,4488	1,0150	48,11	48,04	65,97	7,54	65,91	7,74	85
XXIV	$\text{CH}_3, \text{изо}-\text{C}_2\text{H}_5$	77—78/1	1,4511	1,0046	52,61	52,66	67,43	8,13	67,33	8,22	87
XXV	$\text{CH}_3, \text{трет}-\text{C}_2\text{H}_5$	90—91/4	1,4560	0,9940	57,42	57,21	68,40	8,74	68,57	8,57	82
XXVI	$\text{изо}-\text{C}_2\text{H}_5, \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7$	89—90/1,5	1,4616	0,9970	61,91	61,83	69,52	8,97	69,61	8,98	82
XXVII	$(\text{CH}_3)_2$	99—100/1	1,4785	—	—	—	69,05	7,72	69,25	7,70	84
XXVIII	$(\text{CH}_3)_3$	90—91/1	1,4782	—	—	—	68,12	7,52	68,00	7,22	92

\* MR всюду вычислены для кетонной формы.

\*\* Повторные анализы всюду опущены.

После разгонки остатка в вакууме получено 11,5 г (69%) трет.-бутилгептадиенона (XIII) с т. кип. 77—80°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5160.

Метод В. 9,6 г ацетоацетата метилтретичнобутилэтинилкарбинола (т. кип. 90—94°/4 мм) нагревались 1,5 часа при температуре 200—220°. Выделилось 1020 мл углекислого газа. После перегонки остатка в вакууме получено 4,5 г (60%) трет.-бутилгептадиенона (XIII) с т. кип. 83—85°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,5160.

Аналогичным образом были получены и другие соединения, приведенные в табл. 1 и 2.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР и  
Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 III 1957

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ, **23**, 1900 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1370. <sup>2</sup> И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 305. <sup>3</sup> И. Н. Назаров и сотр., ДАН, **114**, 2 (1957). <sup>4</sup> И. Н. Назаров, И. Н. Азербайбаев, ЖОХ, **13**, 414 (1948). <sup>5</sup> M. F. Carroll, J. Chem. Soc., **1940**, 704, 1266; **1941** 507. <sup>6</sup> W. Kimmel, J. C. Core, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1922 (1943); W. Kimmel, Am. пат. 2638484 (1953); Chem. Abstr., **48**, 2763 (1954); Ам. пат. 2658911 (1953); Chem. Abstr., **49**, 1099 (1955). <sup>7</sup> W. Kimmel, Ам. пат. 2661368 (1953); Chem. Abstr., **49**, 1784 (1955); R. N. Lacey, J. Chem. Soc., **1954**, 827. <sup>8</sup> Г. В. Исагулянц, ЖПХ, **19**, 35 (1946). <sup>9</sup> G. Mering, Ann., **264**, 310 (1891). <sup>10</sup> J. R. Naves Ам. пат. 2589275 (1952); Chem. Abstr., **47**, 6976 (1953). <sup>11</sup> J. Braun, R. Gossel, Ber., **57**, 373 (1924). <sup>12</sup> И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ, **26**, 1482 (1956).



Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

## РАВНОВЕСИЕ ДВУХ ЖИДКИХ ФАЗ В ПРОСТЕЙШИХ ФТОР-СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 31 I 1957)

Расслоение фторсодержащих силикатных расплавов на две несмешивающиеся жидкости впервые наблюдал Д. П. Григорьев<sup>(1)</sup>. Образование двух жидких фаз в силикатных расплавах, содержащих фосфаты и фториды, было обнаружено В. В. Лапиным<sup>(2)</sup> при микроскопическом исследовании шлаков. В дальнейшем расслоением в силикатных расплавах, содержащих фториды, занимались Ольсен и Мэц<sup>(3)</sup> и Фишер<sup>(4)</sup>.

Во всех этих исследованиях образование летучего  $\text{SiF}_4$  ( $2\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} + \text{SiF}_4$ ), крайне осложняло экспериментирование и исключало возможность изучения бинарных краевых систем  $\text{SiO}_2$  — фториды металлов.

Нами было сделано много попыток провести плавки фторсиликатных расплавов в молибденовых тиглях, запаянных в кварцевые ампулы. Последние, однако, уже при сравнительно низких температурах становились пластичными и разрывались. Впоследствии было выяснено, что  $\text{SiO}_2$  взаимодействует с  $\text{SiF}_4$ .

В. А. Дунаевский предложил провести плавки в молибденовых тиглях, снабженных молибденовыми пробками — заклепками. Оказалось, что при некотором навыке можно заклепать молибденовый тигель (рис. 1, А) так, что испарение  $\text{SiF}_4$  при нагревании силикатно-фторидных смесей практически не происходит. Размеры тиглей могут изменяться в довольно значительных пределах, но внутренний диаметр не должен быть слишком большим, так как при этом заклепывание становится затруднительным.

От 0,02 до 0,10 г тонкоистертой смеси фторида и кварца помещалось в тигель, который заклепывался и подвешивался в печи с молибденовым нагревателем<sup>(5)</sup>. Температура измерялась оптическим пирометром, нагревание (обычно 5—15 мин.) велось в атмосфере водорода. Охлаждение производилось путем сбрасывания тигля в холодную часть печи или простым выключением ее (скорость охлаждения печи при  $1700^\circ$  около  $150^\circ$  в секунду).

После нагревания тигель взвешивался и разбивался. Удачными считались плавки с потерей веса не более 1,0—1,5% от веса шихты. Существование двух жидких фаз в той или иной смеси решалось микроскопическим исследованием иммерсионных препаратов. Если в тигле при высокой температуре образовывались две жидкие фазы, то в иммерсионных препаратах наблюдались такие же признаки двух несмешивающихся жидкостей, как и при расслоении кислых силикатных расплавов, впервые открытом Грейгом<sup>(6)</sup>. Одна из жидкостей дает низкопреломляющее стекло, вторая жидкость образует в ней шарообразные или овальные включения. Эти включения почти всегда частично закристаллизованы. Только самые мелкие из них образуют чистое стекло. Для смесей, состав которых был достаточно удален от границы области равновесия двух жидких фаз, расслоение обна

живалось вполне отчетливо. По мере того, как с увеличением содержания фторида состав смеси приближался к границе области расслоения и количество жидкости, состоящей главным образом из кремнезема, уменьшалось, микроскопическое исследование затруднялось. Небольшие количества низкопреломляющего стекла с характерными включениями могли остаться незамеченными. В связи с этим концентрационная граница области расслоения могла быть установлена с точностью большей, чем 2%.

Из сводки результатов, приведенной в табл. 1, видно, что области двух жидких фаз в системах фторид—кремнезем очень велики. Они значительно превосходят соответственные области расслоения в системах окислы—кремнезем. В системе  $\text{BaO—SiO}_2$  две жидкие фазы не образуются, в системе  $\text{CaF}_2\text{—SiO}_2$  наблюдается широкий разрыв в смесимости в жидком состоянии. В то же время в плавках различных смесей из кремнезема и фторидов лития, натрия и алюминия признаков образования несмешивающихся жидкостей не наблюдалось.

Так же как и в обычных силикатных системах (7), ширина области расслоения во фторидных системах связана с размером и зарядом катионов. Область расслоения уменьшается с уменьшением отношения радиуса катиона к валентности. Исключение составляет алюминий, что связано, по-видимому, с его амфотерностью.

Таблица 1

Равновесие двух жидких фаз в системах кремнезем—фториды металлов

Фториды	Граница расслоения* (содержание фторида)		Отношение радиуса катиона к валентности, Å	Температура расслоения вблизи границы, °C
	вес. %	мол. %		
$\text{MgF}_2$	92	92	0,375	1430
$\text{CaF}_2$	94	92	0,505	1420
$\text{SrF}_2$	95	90	0,59	не опред.
$\text{BaF}_2$	95	86	0,68	1460
$\text{LiF}$	Расслоение не обнаружено		0,69	—
$\text{NaF}$	То же		0,98	—
$\text{AlF}_3$	» »		0,190	—

\* Состав жидкой фазы, богатой катионами.

преломления. Так, после плавки 90%  $\text{SiO}_2$  + 10%  $\text{CaF}_2$  образовалось расслоенное стекло с коэффициентом преломления 1,442. Такое значительное понижение коэффициента преломления стекла не может быть вызвано рас-

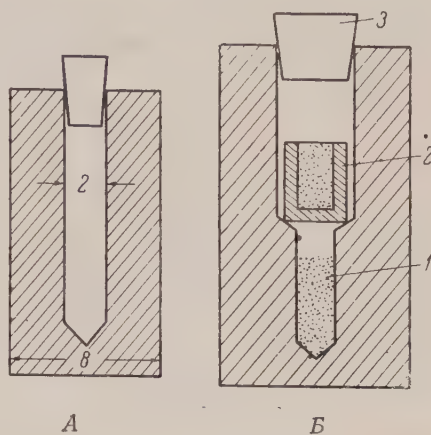


Рис. 1. А — молибденовый тигель с заклепкой. Б — молибденовый тигель для изучения взаимодействия  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiF}_4$

В табл. 1 приведены составы жидкостей, содержащих много фторида. Что касается сосуществующих равновесных жидкостей, то об их составе можно сделать некоторые заключения, исходя из следующего. Смесей, содержавшие только 2—3% фторидов и 97—98%  $\text{SiO}_2$  имели после плавления отчетливые признаки двух жидких фаз. Таким образом, одна из жидких фаз состояла преимущественно из  $\text{SiO}_2$  и содержала меньше 2—3% фторидов щелочноземельных металлов. При расслоении в таких системах как  $\text{CaO—SiO}_2$ ,  $\text{MgO—SiO}_2$  одна из жидкостей состоит главным образом из  $\text{SiO}_2$  и образует стекло с коэффициентом преломления 1,461—1,462, что свидетельствует о присутствии в нем небольшого количества  $\text{CaO}$  или  $\text{MgO}$  (коэффициент преломления чистого кварцевого стекла 1,459 (6)). В нашем случае стекла, состоявшие главным образом из  $\text{SiO}_2$ , имели значительно более низкий коэффициент

творением в нем  $\text{CaF}_2^*$ . Низкий коэффициент преломления стекол, ставил нас предположить, что в состав кислых жидкостей входит  $\text{SiF}_4$  и что изучавшиеся системы являются взаимными (например,  $\text{CaF}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiF}_4/\text{F}_2\text{O}$ ). Это находит подтверждение в том, что температура ликвидуса в области расслоения не остается постоянной, как это должно быть в бинарных системах, а уменьшается с увеличением содержания фторидов. Смеси, содержащие 5—10% фторида, образуют две жидкие фазы только при 1600—1650° С. В табл. 1 приведены температуры (1420 и 1460°), при которых две жидкие фазы образуются из смесей, находящихся по составу вблизи границы (со стороны фторидов) области расслоения.

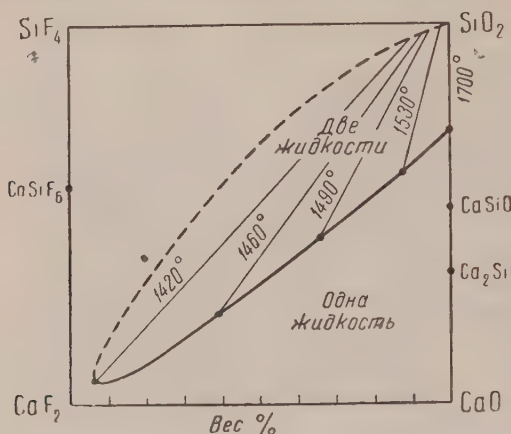


Рис. 2. Область двух жидких фаз в системе  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$

ченного кварца, причем тигелек не соприкасался с шихтой, содержащей  $\text{CaF}_2$ . Снаряженный таким образом тигель был закрыт молибденовой заклепкой (3) и нагрет при 1460° в течение 1 часа. Оказалось, что кварц в маленьком тигельке сверху оплавился и образовал стекло с коэффициентом преломления 1,445—1,452. Таким образом, плавление кварца при 1460° (вместо 1715°) происходило вследствие воздействия  $\text{SiF}_4$ , образующегося при нагревании  $\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$ .

Плавки в заклепанных молибденовых тиглях были использованы для определения области двух жидких фаз, в системе  $\text{CaF}_2$ — $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$ . Смеси для плавления готовились из  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaF}_2$ . Результаты представлены на рис. 2 в виде взаимной системы  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ . Область двух жидкостей в системе  $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$  нанесена по данным Грейга. Составы жидких фаз, богатых  $\text{CaO}$  и  $\text{CaF}_2$  определены в результате плавки различных смесей (по трем разрезам системы). Сосуществующие жидкости, состоящие главным образом из  $\text{SiO}_2$ , нанесены на основании вышеприведенных данных так, чтобы показать некоторое содержание в них  $\text{SiF}_4$ . Количество составы этих жидкостей найдены не были. На диаграмме нанесены четыре конноды, для которых определены температуры (1530, 1490, 1460 и 1420°) и составы жидкостей, богатых  $\text{CaO}$  и  $\text{CaF}_2$ . Пограничная линия области двух жидкостей в треугольнике  $\text{CaF}_2$ — $\text{SiF}_4$ — $\text{SiO}_2$  определена не была. Она нанесена пунктирной линией так, как это казалось нам наиболее вероятным.

Учитывая сходство ионов  $\text{F}^-$  и  $\text{OH}^-$ , можно предположить, что такие водно-силикатные системы, как  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$  построены аналогично приведенной взаимной системе. Некоторым подтверждением такому предположению могут служить исследования Туттл и Инглэнд (8), которые наблюдали плавление кварца при нагревании его до 1300° вместе с водяным паром высокого давления (до 2000 ат.). При остывании получалось стекло 98%  $\text{SiO}_2 + 2\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . Возможно, что расплав, образовавший это стекло, следует рассматривать в качестве раствора  $\text{SiO}_2 + \text{Si}(\text{OH})_4$ .

\* Если принять линейную зависимость коэффициента преломления от содержания  $\text{CaF}_2$  в стекле, то наблюдавшееся снижение лучепреломления могло быть вызвано присутствием 68%  $\text{CaF}_2$ .



Выполненная нами серия плавок смесей  $\text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  позволила определить границу области двух жидких фаз в этой системе (приближенно считая ее тройной). Оказалось, что так же, как и в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , присутствие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значительно сокращает область двух жидких фаз. Смеси 25%  $\text{CaF}_2 + 75\%$   $\text{SiO}_2$  и 50%  $\text{CaF}_2 + 50\%$   $\text{SiO}_2$  образуют две жидкости в присутствии соответственно 7,5 и 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но становятся однородными после добавки 10,0 и 15,0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Конфигурация области расслоения в системе  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  аналогична таковой для  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , но в первой системе она значительно больше, чем во второй.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
30 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. П. Григорьев. Зап. Всеросс. минерал. общ., 64 [№ 1], 250 (1935).
- В. В. Лапин, Тр. Петрогр. инст. АН СССР, № 3, 247 (1938); Тр. ИГН АН СССР, 106, 28 (1949).
- <sup>3</sup> W. Oelsen H. Maetz, Mitt. K. W. Inst. f. Eisenforsch., 23, 195 (1941).
- <sup>4</sup> R. Fischer, Neues Jahrb. f. Mineral., 81, № 3, 315 (1950).
- <sup>5</sup> Я. И. Ольшанский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 128 (1951).
- <sup>6</sup> J. W. Greig, Am. J. Sci., 23 (5), 1, 133 (1927).
- <sup>7</sup> О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 561.
- <sup>8</sup> O. F. Tuttle, J. Z. England, Bull. Geol. Soc. Am., 66, 149 (1955).



М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА и Г. К. КРАСИЛЬНИКОВА

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЦЕТИЛЕНА С НЕКОТОРЫМИ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

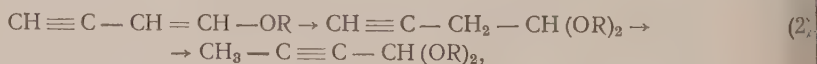
(Представлено академиком Б. А. Казанским 9 II 1957)

Вследствие большой реакционной способности диацетилен представляет интерес для синтетической органической химии. Однако применение его ограничивается его малой доступностью. Известны три способа получения диацетилена. Многостадийный и сложный способ Бауэра <sup>(1)</sup>, вряд ли может быть рекомендован даже для лабораторной практики. В Германии диацетилен получают как побочный продукт при дуговом способе производства ацетилена <sup>(2)</sup>. Вполне приемлемым является способ, описанный Гербертсом <sup>(3,4)</sup>, заключающийся в хлорировании бутин-(2)-диола-(1,4) и последующем дегидрохлорировании дихлорбутина. Имеющиеся в литературе данные <sup>(5-7)</sup> о взаимодействии диацетилена со спиртами носят заявочный характер и не содержат подробного описания условий этой реакции и свойств выделенных продуктов. обстоятельными исследованиями являются работы Гербертса <sup>(3)</sup> и Франке <sup>(8)</sup>, в которых описано получение 1-метокси-бутен-1-ина-3, его взаимодействие с метанолом и карбонильными соединениями и некоторые превращения продуктов этих присоединений.

Целью настоящего исследования является изучение условий взаимодействия диацетилена с бутанолом, циклогексанолом и β-декалолом, выделение продуктов этого взаимодействия и сравнение некоторых их свойств. Взаимодействие диацетилена со спиртами протекает под влиянием едких щелочей при нагревании и сопровождается образованием этинилвиниловых эфиров (уравнение (1)), переходящих в избытке спирта в ацетали бутин-2-аля-4 (уравнение (2)).



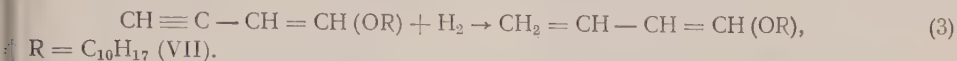
где R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (I); C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (II); C<sub>10</sub>H<sub>17</sub> (III).



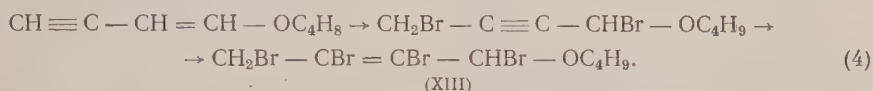
где R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (IV); C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (V); C<sub>10</sub>H<sub>17</sub> (VI).

Реакция протекает ступенчато, что доказывается синтезом ацеталей бутин-2-аля-4 из этинилвиниловых эфиров и спиртов в щелочной и кислой средах. В отличие от алкилацетиленов, первая молекула спирта присоединяется к диацетилену против правила Марковникова, что является следствием влияния второй этинильной группы. Следующая молекула спирта присоединяется к этилвиниловым эфирам по правилу Марковникова с последующей изомеризацией, открытой Фаворским для углеводов <sup>(9)</sup>. При взаимодействии диацетилена с гидроксилсодержащими соединениями скорость поглощения диацетилена зависит от исходного соединения и температуры. При нагревании до 100° наблюдалось образование лишь этинилвиниловых эфиров. В заметных количествах ацетали образуются при температурах

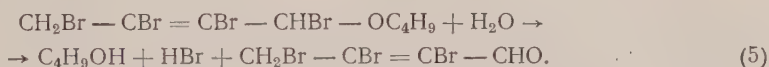
ше 130°, а также при увеличении количества исходного спирта. Взаимодействие диацетиленов с β-декалолом начинается при 90° и сопровождается образованием только этинилвинилового эфира; при повышенных температурах получался декалол; по-видимому реакция протекает до образования ацеталей (VI), разлагающегося при обработке смеси. Предположение о нестойкости дидекалолового ацеталей-бутинала вполне вероятно, так как же ацетальдегиддидекалоловый ацеталь является чрезвычайно неустойчивым соединением, распадающимся при перегонке в вакууме с выделением β-декалола. Для доказательства строения выделенных эфиров и ацеталей было применено бромирование, гидролиз (2) и гидрирование (частичное и исчерпывающее). При частичном получают 1-алкоксибутadiены (уравнение (3)).



и исчерпывающем получены насыщенные эфиры ряда  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OR}$ , где  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$  (VIII);  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  (IX);  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$  (X). Из ацеталей бутинала получены соответствующие ацетали бутирала:  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OR})_2$ , где  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$  (XI);  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  (II). Этинилвиниловые эфиры легко бромруются. Так, при насыщении этим винилбутилового эфира поглотилось две молекулы брома на молекулу эфира. Присоединение первой молекулы брома, вероятно, происходит по двойной связи и сопровождается изомеризацией. Вторая молекула брома присоединяется по тройной связи с образованием 1-букси-1,3,4-тетрабромбутена-2 (XIII):



В пользу такого строения тетрабромэфира свидетельствует тот факт, что в водной среде он количественно титруется 0,1 N NaOH, что подтверждает наличие в нем α-Br-атома, а из гидролизата выделен трибромкетоновый альдегид (уравнение (5))



Многочисленные реакции свидетельствуют о значительной реакционной способности этинилвиниловых эфиров в ионных превращениях, обнаруживающих некоторые особенности двойной связи в них. На основе диацетиленов синтезировано 16 соединений, из которых 10 в литературе не описаны.

### Экспериментальная часть

Получение диацетиленов\*. Бутин-(2)-диол-(1,4) хлорируется тионилхлоридом при температуре от -15° до +10° в течение 12 час. Нагревался до 60° до исчезновения в реакционной смеси SO<sub>2</sub>. Дихлорбутин хлорился в вакууме при температуре смеси не выше 110°. Выход 70% теоретически. Смесь 24 г дихлорбутина, 3 г этаноламина и 50 г этилового спирта при перемешивании нагревалась до 70—75° в токе азота, туда же по каплям добавлялось 80 мл 40% NaOH. Диацетилен пропусклся через концентрированный раствор NaOH и сухой CaCl<sub>2</sub> и конденсировался в змеевиковой ловушке при -70°. Собрано 6,35 г (50% теории) диацетиленов.

Взаимодействие диацетиленов с бутанолом, циклогексанолом и β-декалолом. В цилиндрический реакционный сосуд, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещался раствор едкого кали в спирте. После промывки системы сухим азотом,

\* По способу Герберта, усовершенствованному в нашей лаборатории с участием В. Дубровый.

Таблица 1

## Условия получения и характеристика выделенных эфиров и ацеталей

Формула соединения	Мол. отно- шение спирт диацетилен	Темпера- тура реак- ции, °C	Выход, % тео- рии	Т. кип. °C/мм	20 $n_D$		20 $d_4$		MR		M		Найдено, %		Вычислено, %		Т. кип., °C/мм
									найд.	выч.	найд.	выч.	С	Н	С	Н	
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_4\text{H}_9$	3 : 1	100-110	60,0*	60-60,5/11	1,4702	0,8662	40,02	38,26	40,02		122,0	124,2	77,66	9,73	77,36	9,85	176-178 <sup>(2)</sup>
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	4 : 1	120-125	25,6**	105/11	1,4398	0,8758	59,71	59,97	59,71		195,0	198,2	77,52	9,71	72,70	11,17	78-85/3 <sup>(5)</sup>
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_6\text{H}_{11}$	5 : 1	95-98	40,0*	85,8/8,5	1,5035	0,9463	46,96	45,29	46,96		146,3	150,1	72,53	11,01	79,96	9,39	100-105 <sup>(5,6)</sup>
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2$	5 : 1	130-137	30,5**	125,5-126/3	1,4890	0,9852	73,36	74,04	73,36		248,0	250,4	79,61	9,34	76,76	10,47	165-167 <sup>(5,6)</sup>
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_8\text{H}_{17}$	3 : 1	90-95	60,0*	130,5/4,5	1,5268	0,9945	63,13	61,56	63,13		199,0	201,3	76,65	10,32	82,28	9,86	—

\* Кроме того выделен ацеталь бутиналя.

\*\* Кроме того выделен этилвинилловый эфир.

Таблица 2

## Гидрирование этилвинилловых эфиров и ацеталей бутиналя

№ исход- ного со- единения	Полученное соединение	Выход, % теории	Т. кип., °C/мм	20 $n_D$	20 $d_4$	MR		Найдено, %		Вычислено, %		По литературным данным		источ- ник
						найд.	выч.	С	Н	С	Н	Т. кип., °C	20 $n_D$	20 $d_4$
I	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	80,0	61-62/51	1,4002 (15°)	0,7783 (15°)	40,51	40,77	70,93	12,80	71,22	12,95	141,9/750 мм	1,4010 (15°)	0,7725 <sup>(11)</sup>
IV	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	75,0	138-9	1,4153	0,8432	59,99	60,90	71,06	12,90	—	—	—	1,4214 (17,5°)	0,8575 <sup>(12)</sup>
II	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	89,0	193-4/н. д.	1,4380	0,8651	47,44	47,82	—	—	—	—	193,5 194,5 (н. д.)	1,4385	0,8664 <sup>(13)</sup>
V	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2$	78,6	120-113/5	1,4665	0,9397	75,04	74,97	79,72	11,90	79,55	12,45	—	—	—
III	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}$	82,0	133-134,5/10	1,4772	0,9265	64,19	64,09	79,91	11,90	—	—	—	—	—



ацетилен пропусклся в реакционный сосуд, нагреваемый на вазелиновой бане. После окончания реакции смесь промывалась водою, высушивалась над поташом и разгонялась в вакууме. Выделенные продукты бесцветные жидкости; дают положительную реакцию на тройную связь. Характеристики выделенных соединений помещены в табл. 1.

Взаимодействие бутилэтинилвинилового эфира (I) с дибутиловым спиртом (3) в кислой среде. К смеси из 4,1 г бутилэтинилвинилового эфира (I) и 4,6 г бутанола при перемешивании прибавлена 1 капля конц.  $H_2SO_4$ . После нейтрализации катализатора смесь перегонялась в вакууме. Собрано 3,5 г фракции 92—96° (6 мм), которая после повторной перегонки имела константы дибутилового ацетилен-2-аля-4 (IV): т. кип. 103—104°/9 мм;  $n_D^{20} = 1,4400$ ;  $d_4^{20} = 0,8764$  (табл. 2). Выход 55% теории.

Гидролиз β-декалилэтинилвинилового эфира (III) в кислой среде. а) 5 г (III) и 25 мл 10%  $H_2SO_4$  нагревалось до 80° в течение 1 часа. Из масляного слоя разгонкой выделено 2,8 г (85% теории) декалола с т. кип. 142—143°/33 мм,  $n_D^{20} = 1,5010$ . Из водного слоя был получен семикарбазон бутин-1-аля-4 с т. пл. 120°. В литературе т. пл. 122° (3). Кроме того, выделено 0,22 г триацетилбензола с т. пл. 164° (в литературе 15° (3)), образование которого объясняется сопутствующими гидратацией и тримеризацией альдегида.

Гидрирование этинилвиниловых эфиров и ацетилен-1-бутиналя. Гидрирование производилось при комнатной температуре в растворе метанола: исчерпывающее — над Pt, частичное — над Pd. Результаты опытов показаны в табл. 2.

Бромирование этинилвинилбутилового эфира (I). 12,6 г брома, растворенного в 5 мл  $CCl_4$ , по каплям было прибавлено к 63,65 г (I), растворенного в 3 мл  $CCl_4$  при —10°. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 часа. Получено 11,3 г кристаллического бутилового эфира 1,2,3,4-тетрабромбутена-2 (XIII), который после рекристаллизации из петролейного эфира плавился при 59—60°. Выход 80,88,2% теории.

Гидролиз бутилового эфира 1,2,3,4-тетрабромбутена-2 (XIII). а) 0,1476 г (XIII) и 25 мл воды встряхивались в колбе при комнатной температуре в течение 1 часа. На титрование гидролизата израсходовано 2,89 мл 0,01 NaOH, что соответствует 99,8% титруемого  $H^+$  (10). б) 5,4 г тетрабромэфира (XIII) кипятились с 20 мл воды в течение часа. После сушки масляного слоя над сульфатом натрия он перегонялся в вакууме. Собрано 3,3 г (87,4%) фракции 128—135°/2 мм, которая после повторной перегонки оказалась 1,2,3-трибромкетоновым альдегидом (XIV). т. кип. 137—138°/3 мм;  $n_D^{20} = 1,6540$ ;  $d_4^{20} = 2,6150$ ,  $MR_D = 43,00$ ,  $CH. C_4H_3OBr_3/MR = 43,42$ .

Найдено %: C 15,45; 15,54; H 1,04; 1,09; Br 78,59; 78,86  
 $C_4H_3OBr_3$ . Вычислено %: C 15,66; H 0,99 Br 78,13

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
9 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. Bayer, Ber., 18, 674, 2269 (1885). <sup>2</sup> J. Copenhagen, M. Bigelow, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, N. Y., 1949, p. 299. <sup>3</sup> Th. Herberts, Ber., 85, 475 (1952). <sup>4</sup> W. Rerpe, Герм. пат. 740637 (1952). <sup>5</sup> W. Franke, K. Seelap, пат. ГФР 871006 (1953); Chem. Zbl., 125, № 37, 8444 (1954). <sup>6</sup> A. Auerhahn, Stadler, Chem. Zbl., 1, 2255 (1935). <sup>7</sup> Герм. пат. 601822, 1932; Франц. пат. 765.741. <sup>8</sup> W. Franke, K. Kraft, D. Tietjen, H. Weber, Ber., 86, № 6, 793, 797 (1953). <sup>9</sup> А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 19, в. 6, 414 (1887). <sup>10</sup> М. Ф. Шостак-Воский, А. В. Богданова, Журн. анал. хим., 8, в. 4, 231 (1953). <sup>11</sup> J. Porreger, Bull. Soc. Chim. Belg., 32, 185 (1923). <sup>12</sup> Van Risseghem, Bull. Soc. Chim. Belg., 28, 339; Chem. Zbl., 3, 341 (1922). <sup>13</sup> E. Waser et al., Helv. Chim. Acta, 12, 7 (1929).



Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ АДсорбЦИИ ПО ОДНОЙ ИЗОТЕРМЕ АДсорбЦИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 10 I 1957)

Для определения величины теплоты и энтропии сорбции в зависимости от количества сорбированного вещества применяются или непосредственные калориметрические измерения или термодинамические вычисления, основанные на опытном определении температурного коэффициента сорбции. Принципиальные основы каждого из этих методов ясны и не вызывают сомнений. Однако оба они (особенно первый) весьма трудоемки и предъявляют очень высокие требования к качеству эксперимента. Ниже мы покажем, при каких условиях возможно вычисление этих важных термодинамических характеристик сорбционного процесса по одной изотерме адсорбции.

Обширный экспериментальный материал, собранный на протяжении нескольких десятилетий, показывает, что в очень большом числе случаев хорошо выполняется основной постулат потенциальной теории адсорбции, высказанный Поляни еще 40 лет назад. Согласно этому постулату так называемый адсорбционный потенциал  $\varepsilon = -RT \ln h$  (где  $h$  — относительное давление) при постоянном значении заполненного адсорбционным объемом  $\varphi = aV$  ( $a$  — адсорбция,  $V$  — молярный объем адсорбата) не зависит от температуры, т. е.

$$(\partial \varepsilon / \partial T)_{\varphi} = -R (\partial T \ln h / \partial T)_{aV} = 0. \quad (1)$$

Легко видеть, что одна изотерма адсорбции однозначно определяет вид кривой  $\varphi = f(\varepsilon)$ , называемой характеристической кривой, а в соответствии с (1) характеристическая кривая, в свою очередь, однозначно определяет изотерму адсорбции при другой, близкой температуре, т. е. температурный коэффициент адсорбции. Таким образом, выполнение условия (1) должно приводить к возможности вычисления теплоты и энтропии сорбции по одной изотерме.

В самом деле, выбирая в качестве переменных  $aV$ ,  $T$  и  $\ln h$ , мы можем записать термическое уравнение адсорбции в виде  $F(aV, T, \ln h) = 0$ . Отсюда:

$$-\left(\frac{\partial aV}{\partial T}\right)_{\ln h} = \left(\frac{\partial aV}{\partial \ln h}\right)_T \left(\frac{\partial \ln h}{\partial T}\right)_{aV} = V \left(\frac{\partial a}{\partial \ln h}\right)_T \left(\frac{\partial \ln h}{\partial T}\right)_{aV}. \quad (2)$$

Из условия (1) следует

$$(\partial \ln h / \partial T)_{aV} = -\ln h / T. \quad (3)$$

Кроме того:

$$\left(\frac{\partial aV}{\partial T}\right)_{\ln h} = a \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\ln h} + V \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\ln h} = \alpha aV + V \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\ln h}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — термический коэффициент объемного расширения адсорбата.

Комбинируя (2), (3) и (4), получим

$$(\partial a / \partial T)_{\ln h} = (\partial a / \partial \ln h)_T \ln h / T - \alpha a. \quad (5)$$

Термическое уравнение адсорбции при другом выборе переменных можно записать также в форме  $\Psi(a, T, \ln h) = 0$ , откуда вытекает

$$(\partial a / \partial T)_{\ln h} = -(\partial a / \partial \ln h)_T (\partial \ln h / \partial T)_a. \quad (6)$$

Сравнивая (5) и (6) и замечая, что по уравнению Клапейрона — Клаузиуса  $(\partial \ln h / \partial T)_a = q / RT^2$  (где  $q$  — чистая теплота адсорбции), получаем окончательно

$$q = Q - \lambda = \alpha RT^2 (\partial \ln h / \partial \ln a)_T - RT \ln h. \quad (7)$$

В этом уравнении  $Q$  — искомая дифференциальная теплота адсорбции, а  $\lambda$  — теплота конденсации адсорбата\*.

Принимая, как обычно, в качестве стандартного состояния адсорбата жидкость, находящуюся при той же температуре под давлением своего насыщенного пара, и сравнивая выражение (7) с уравнением Гиббса — Гельмгольца

$$q = \varepsilon - T (\partial \varepsilon / \partial T)_a = RT (\partial \ln h / \partial T)_a - RT \ln h, \quad (8)$$

мы непосредственно получаем выражение для дифференциальной энтропии адсорбции:

$$\Delta S = (\partial \varepsilon / \partial T)_a = -\alpha RT (\partial \ln a / \partial \ln h)_T. \quad (9)$$

В настоящее время мы располагаем значительным материалом, показывающим, что результаты вычислений теплот адсорбции из одной изотермы адсорбции по уравнению (7) находятся в очень хорошем согласии с непосредственными калориметрическими измерениями или с результатами надежных вычислений из изостер адсорбции. Размеры этой статьи заставляют нас ограничиться лишь несколькими примерами, иллюстрирующими это согласие.

На рис. 1 кривая 1 изображает зависимость дифференциальной теплоты адсорбции  $Q$  аммиака на активном угле от величины адсорбции, вычисленную по уравнению (7) из изотермы адсорбции при  $0^\circ$  по данным Титова (1). Кружками обозначены значения  $Q$ , вычисленные из калориметрических измерений Титова. На этом же рисунке кривая 2 представляет результат аналогичных вычислений  $Q$  по уравнению (7) из изотермы адсорбции  $n$ -гексана на активном угле при  $20^\circ$ , полученной Н. Н. Авгуль, А. В. Киселевым и др. (2). Черные кружки соответствуют калориметрическим измерениям тех же авторов.

\* Можно показать, что в общем случае, если  $\xi \equiv (1/aV) (\partial aV / \partial T)_{\ln h} \neq 0$ , что эквивалентно невыполнению условия (1) Поляни, то вместо уравнения (7) справедливо уравнение

$$q = (\alpha - \xi) RT^2 (\partial \ln h / \partial \ln a)_T - RT \ln h. \quad (7a)$$

Следует отметить, что уравнения (7a) и (7) могут быть получены непосредственно из уравнения Гиббса — Гельмгольца.

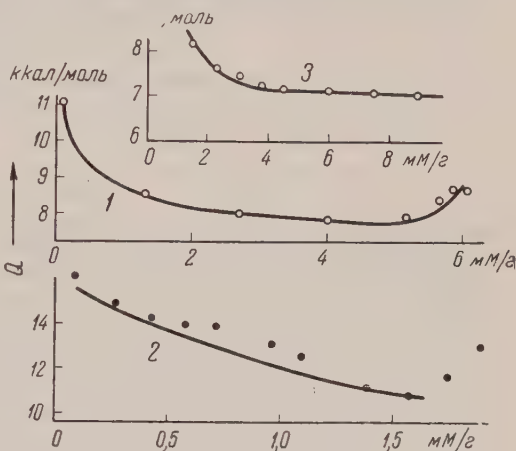


Рис. 1

На рис. 2 показано аналогичное сравнение расчетов по уравнению (7) (кривая) с непосредственными калориметрическими измерениями (кружки) по данным Бибба, Кингтона, Полли и Смита<sup>(3)</sup> для адсорбции *n*-бутана на графитизированной саже сферон-6 при 0°. В связи с отсутствием табличных данных в статье этих авторов начальная часть кривой не могла быть вычислена нами с достаточной уверенностью, и поэтому она проведена пунктиром. Наконец, кривая 3 на рис. 1 представляет пример сопоставления расчетов по уравнению (7) (сплошная кривая) с результатами вычисления изостерических теплот по уравнению Клапейрона — Клаузиуса. Эти данные относятся к адсорбции фурана на силикагеле при 25°<sup>(4)</sup>. Кружками на этом рисунке обозначены значения  $Q$ , приведенные в статье<sup>(4)</sup>.

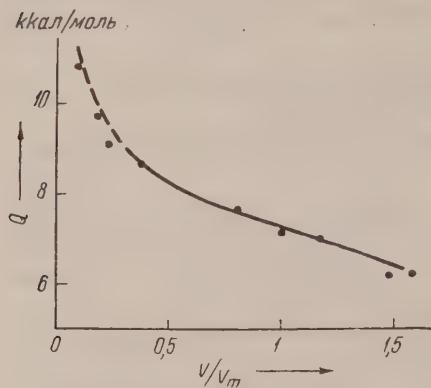


Рис. 2

Как вытекает из хода рассуждений при выводе уравнения (7), оно строго справедливо только при выполнении условия (1). Тем не менее можно ожидать, что уравнение (7) будет давать во многих случаях хорошее согласие с опытом даже и тогда, когда условие (1) не выполняется. Действительно,

$$Q = -T\Delta S + \varepsilon + \lambda, \quad (10)$$

а из уравнения (7а) следует, что любое отклонение от условия (1) сказывается только на слагаемом  $T\Delta S$ . Поэтому, если удельный вес этого слагаемого в уравнении (10) невелик, то даже значительные величины  $\xi$  внесут лишь небольшую погрешность в значение  $Q$ . О величине члена  $T\Delta S$  можно судить непосредственно по форме изотермы адсорбции, так как он пропорционален производной  $(\partial \ln h / \partial \ln a)_T$ . Можно ожидать (и расчет это подтверждает), что, например, для области капиллярной конденсации или для области крутого подъема изотермы адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах дифференциальные теплоты адсорбции, вычисленные по уравнению (7), будут всегда близки к опытным значениям.

Следует, однако, подчеркнуть, что теоретически пренебрежение членом  $T\Delta S$  совершенно недопустимо. Приравнивание  $q$  величине  $\varepsilon$ , как это делают, например, Халас, Шай и Сёньи<sup>(4)</sup>, очевидно, эквивалентно смещению изменения внутренней энергии с изменением свободной энергии. Во многих случаях при вычислении  $Q$  член  $T\Delta S$  играет решающую роль.

В заключение отметим, что, если известно аналитическое выражение для уравнения изотермы адсорбции, то, комбинируя его с уравнением (7) можно получить соответствующую аналитическую форму зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от  $a$  или от  $h$ . Есть основания считать, что вытекающий отсюда способ анализа проблем адсорбции может оказаться весьма многообещающим.

Авторы выражают свою искреннюю благодарность М. М. Дубинину за интересные и ценные обсуждения.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
7 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Titoff, Zs. phys. Chem., **74**, 641 (1910). <sup>2</sup> Н. Авгуль, Г. И. Березини др., ЖФХ, **31**, № 3 (1957). <sup>3</sup> R. A. Beebe, G. L. Kington, M. H. Polley, W. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., **72**, 40 (1950). <sup>4</sup> I. Halasz, G. Schay, S. Szönyi, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **8**, 43 (1955).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. К. БОНЕЦКАЯ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

**АДСОРБЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ИЗ РАСТВОРОВ  
НА СИЛИКАГЕЛЕ И БЕЛОЙ САЖЕ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 8 I 1957)

Адсорбция спиртов и кислот гомологического ряда из неполярных растворителей на пористых гидрофильных адсорбентах — силикагелях и алюмоликатах изучалась в работах (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>11</sup>). В результате этих исследований было установлено, что предельно адсорбированное количество с ростом углеводородного радикала падает, а предельный адсорбционный объем для изученных сравнительно крупнопористых адсорбентов остается постоянным (<sup>11</sup>) (правило постоянства предельно адсорбированного объема (<sup>4</sup>)). Наблюдавшееся падение адсорбции в гомологическом ряду ставилось в связь с объемными взаимодействиями в растворах (изменение растворимости спиртов гомологического ряда (<sup>1</sup>)) или приписывалось влиянию пористой структуры адсорбента, когда вместо образования правильно ориентированных слоев предполагалось плотное заполнение пор молекулами адсорбирующегося вещества (<sup>3</sup>, <sup>5</sup>).

В случае непористых гидрофильных адсорбентов, как указывалось в работах (<sup>2-4</sup>), можно ожидать, что предельно адсорбированное количество спиртов и кислот гомологического ряда постоянно. Это соответствует предположению о такой ориентации адсорбированных молекул, при которой взаимодействие с поверхностью осуществляется за счет полярных групп, цепочки углеводородных радикалов обращены к раствору, т. е. молекулы образуют слой, аналогичный по структуре конденсированным пленкам алифатических соединений на поверхности воды. Число молекул на единицу поверхности в этом случае не будет зависеть от длины углеводородного радикала. Для непористых гидрофобных адсорбентов измерение адсорбции ограничено растворимых спиртов и кислот из водных растворов (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) показали, что предел адсорбции растет с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Исследование адсорбции из растворов на пористых и непористых адсорбентах одной и той же природы поверхности представляет большой интерес, поскольку позволяет оценить влияние пористой структуры и использовать полученные данные для суждения об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Для гидрофобных адсорбентов сопоставление изотерм адсорбции некоторых органических веществ из водных растворов на угле и непористой саже было сделано в (<sup>8</sup>). Соответствующих данных для гидрофильных адсорбентов, насколько нам известно, не имеется.

В настоящей работе мы провели измерения адсорбции ряда нормальных алифатических спиртов из растворов в  $\text{CCl}_4$  на двух образцах кремнезема различной структуры. Пористым образцом являлся силикагель КСК-2 (<sup>9</sup>) с преимущественным диаметром пор 60 Å и величиной удельной поверхности 400 м<sup>2</sup>/г. В качестве непористого образца применялась так называемая белая сажа, которая была получена в виде весьма рыхлого порошка (напной вес 0,025 г/см<sup>3</sup>) при сжигании паров этилового эфира ортокремневой слоты. Ее удельная поверхность определялась по БЭТ из изотермы адсорбции паров азота, а также из статистической обработки электронных



микрофотографий и оказалась равной в первом случае  $240 \text{ м}^2/\text{г}$ , а во втором  $220 \text{ м}^2/\text{г}$  \*. Близость этих величин указывает на то, что белая сажа является практически непористым адсорбентом. Такой же вывод следует из данной работы (10), в которой изучалась адсорбция паров фреона ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) на аналогичном препарате кремнезема. Содержание структурной воды в по-

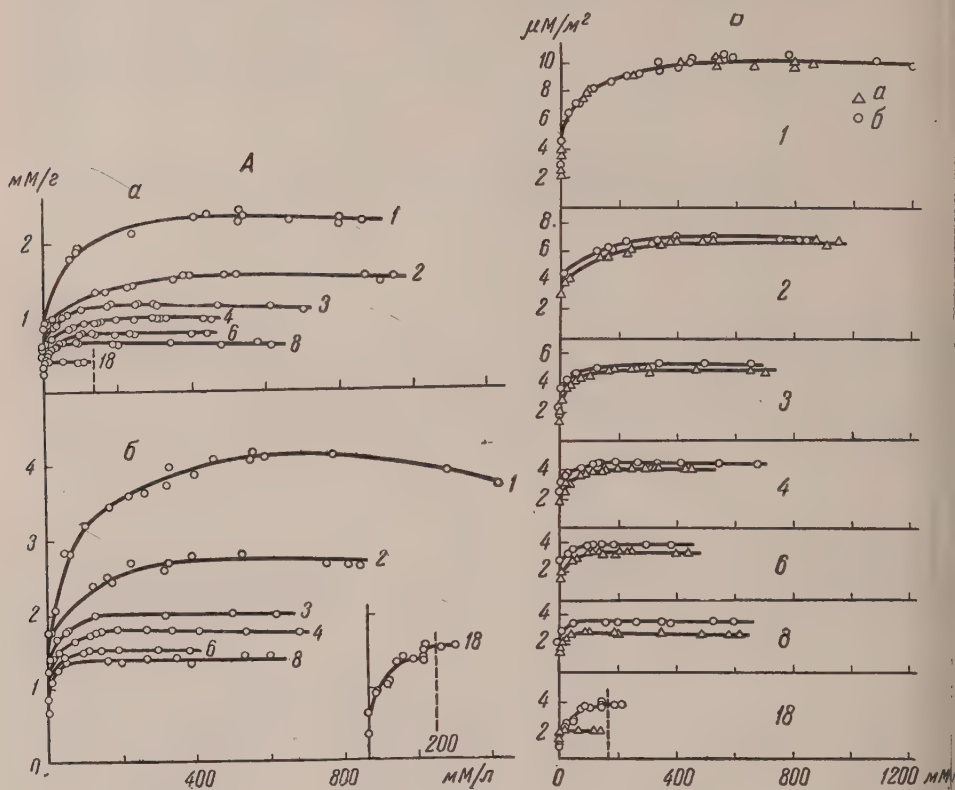


Рис. 1. Изотермы адсорбции *n*-спиртов из  $\text{CCl}_4$  на белой саже (а) и силикагеле (б), рассчитанные на 1 г (А) и на  $1 \text{ м}^2$  (Б); Цифры у кривых — число атомов углерода в молекуле спирта

готовленных образцах составляло: для сажи  $4,2 \text{ μM}/\text{м}^2$ , а для силикагеля  $4,1 \text{ μM}/\text{м}^2$ . Таким образом эти адсорбенты, резко различаясь по своей структуре, обладали практически одинаково гидратированной поверхностью. Благодаря большому объему, занимаемому порошком сажи, и значительному снижению в результате этого относительного извлечения адсорбируемого вещества из раствора, провести измерения адсорбции в области высоких концентраций было затруднительно. Поэтому мы ограничились измерением участков изотерм, соответствующих постоянству адсорбции, который достигалось для всех исследованных спиртов при концентрациях около 500 мм³/л от концентрации чистой жидкости (11).

Как следует из рис. 1А, полученные данные на саже и силикагеле качественно не отличаются друг от друга. В том и другом случае по мере роста углеводородного радикала наблюдается падение предельного значения адсорбции и смещение его в область меньших равновесных концентраций (12). Подобные же результаты были получены нами на этом силикагеле при использовании в качестве растворителя *n*-гептана (за исключением данных для ограниченно растворимого в гептане метилового спирта, изотерма которого имела S-образную форму (13)).

\* Первое из этих определений выполнено Е. А. Сысоевым, второе — Е. А. Леонтьевым, которым авторы выражают благодарность.

Если считать, что наблюдаемое снижение предельно адсорбированного количества в гомологическом ряду может быть вызвано конкуренцией растворителя, то адсорбция последнего, очевидно, будет увеличиваться по мере уменьшения адсорбции спирта, т. е. при переходе к высшим спиртам. Нами делались попытки оценить адсорбцию растворителя в этих системах. С этой целью изотерма адсорбции октилового спирта на силикагеле была продолжена в область высоких концентраций. При экстраполяции ее наклонной части до пересечения с осью абсцисс получалось значение, близкое к концентрации чистого спирта. Поскольку такая экстраполяция не может дать достаточно точных результатов, мы провели дополнительно ряд опытов по определению адсорбции  $\text{CCl}_4$  из его растворов в октиловом спирте в интересующей нас области концентраций, но в пределах ошибок измерений заметной адсорбции не обнаружили. Из полученных изотерм были рассчитаны величины полного содержания адсорбированного вещества в поверхностном слое  $a$  (табл. 1).

Таким образом, падение адсорбции спиртов по мере роста их углеводородного радикала не связано с влиянием пористой структуры адсорбента и, по-видимому, не может быть отнесено на счет конкуренции растворителя. Это явление может найти объяснение если допустить, что молекулы спиртов в плотном адсорбционном слое ориентированы так, что цепочки углеводородных радикалов преимущественно «лежат» на поверхности. Аналогичные выводы об ориентации молекул в поверхностном слое были сделаны в работе (14) при исследовании адсорбции бензола из растворов в гептане на силикагеле, а также адсорбции жирных кислот из водных растворов на угле (15). Очевидно, что в этом случае площадка, занимаемая молекулой в поверхностном слое, будет зависеть от длины углеводородного радикала. Однако, как следует из рис. 2, где представлена такая зависимость, прямой пропорциональности при этом не наблюдается. Приходящаяся на одну  $\text{CH}_2$ -группу площадка, которая составляет для первых членов ряда около  $4,2 \text{ \AA}^2$ , с увеличением длины углеводородного радикала заметно уменьшается. При этом толщина слоя адсорбированных молекул возрастает от  $4,2 \text{ \AA}$  в случае низших спиртов до  $7,1 \text{ \AA}$  на саже и  $13,0 \text{ \AA}$  на силикагеле для октадецилового спирта. Отсюда можно сделать заключение, что ориентация адсорбированных молекул спиртов на частично дегидратированной поверхности кремнезема (16) меняется от низших спиртов к высшим. Молекулы последних располагаются, по-видимому, под некоторым углом к поверхности. Необходимо, однако, иметь в виду, что в случае силикагеля возможность изменения ориентации адсорбированных молекул в тонких порах может быть ограничена их геометрическими размерами. Поэтому значения осадочных площадок и толщины адсорбционного слоя для высших спиртов могут рассматриваться как некоторые средние величины, относящиеся исследованному образцу силикагеля.

С целью выяснения влияния пористой структуры на величину предельной адсорбции полученные данные были отнесены к  $1 \text{ м}^2$  поверхности. Сооставление таких изотерм на саже и силикагеле для каждого из спиртов приводится на рис. 1Б. Как следует из этого рисунка, изотермы адсорбции этилового спирта совпадают для обоих адсорбентов. Далее, по мере уве-

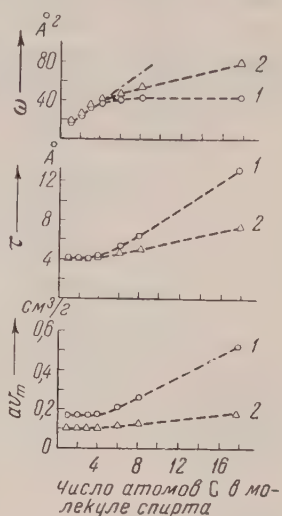


Рис. 2. Величины посадочных площадок  $\omega$ , толщины адсорбированного слоя  $\tau$  и предельного адсорбционного объема  $a_m$ ,  $n$ -спиртов на силикагеле (1) и белой саже (2)

\* По данным (15) поперечное сечение углеводородной цепи может быть представлено прямоугольником со стороны  $4,12$  и  $4,49 \text{ \AA}$ .

личения числа углеродных атомов в молекуле спирта адсорбция на пористом образце — силикагеле становится относительно более высокой, чем соответствующая величина на непористой саже. Возрастание предела адсорбции при переходе от крупнопористого к тонкопористому силикагелю было отмечено в работе <sup>(14)</sup> и объяснялось авторами усилением адсорбционного потенциала в тонких порах. Подобное объяснение может быть приведено и в данном случае, но, в отличие от <sup>(14)</sup>, где этот эффект был обнаружен при уменьшении пор адсорбента, в наших опытах он проявлялся при неизменном размере пор и увеличении размеров адсорбируемых молекул.

Таблица 1

Предельно адсорбированные количества и их объемы для ряда *n*-спиртов на белой саже и силикагеле

Спирты	Белая сажа			Силикагель		
	$x$ мм/г	$a$ мм/г	$av_m$ см <sup>3</sup> /г	$x$ мм/г	$a$ мм/г	$av_m$ см <sup>3</sup> /г
Метиловый	2,40	2,49	0,10	4,10	4,25	0,17
Этиловый	1,60	1,69	0,10	2,75	2,90	0,17
Пропиловый	1,18	1,26	0,10	2,10	2,23	0,17
Бутиловый	1,00	1,05	0,10	1,80	1,90	0,17
Гексиловый	0,80	0,85	0,11	1,54	1,65	0,21
Октиловый	0,67	0,73	0,12	1,45	1,58	0,25
Октадециловый	0,51	0,51	0,17	1,56	1,56	0,52

Как следует из табл. 1 и рис. 2, предельный адсорбционный объем всех исследованных спиртов на непористой саже меняется мало. Если даже ограничиться первыми членами ряда, до бутилового спирта включительно, то наблюдающееся в этом случае постоянство адсорбционного объема, очевидно не связано с влиянием пористой структуры, а является следствием указанной ориентации молекул в поверхностном слое. При переходе к высшим спиртам предельный адсорбционный объем на исследованном нами силикагеле заметно растет. С другой стороны, известно, что для тонкопористых образцов может иметь место снижение предельного адсорбционного объема за счет эффекта ультрапористости <sup>(11)</sup>. В том случае, когда размеры пор адсорбента и характер их распределения таковы, что эти противоположные по своему влиянию эффекты могут взаимно компенсироваться, предельный адсорбционный объем для членов гомологического ряда будет оставаться постоянным.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. М. М. Дубинину и Б. В. Ильину за интерес к этой работе и обсуждение результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
29 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. E. Bartell, G. H. Scheffler, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2507 (1931).
- <sup>2</sup> А. В. Киселев, И. А. Вормсидр., ЖФХ, **19**, 83 (1946). <sup>3</sup> А. В. Киселев, ЖФХ, **23**, 452 (1949). <sup>4</sup> К. Д. Щербакова, А. В. Киселев, Сборн. работ по физич. химии, Изд. АН СССР, 1947, стр. 225. <sup>5</sup> R. D. Hansen, R. S. Hansen, J. Coll. Sci., **9**, 1 (1954). <sup>6</sup> R. S. Hansen, R. P. Craig, J. Phys., Chem., **58**, 211 (1954). <sup>7</sup> А. В. Киселев, И. В. Шикалова, ЖФХ, **30**, 94 (1956). <sup>8</sup> А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ю. А. Эльтеков, ЖФХ, **30**, 334 (1956). <sup>9</sup> М. М. Егоров, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **114**, № 3 (1957). <sup>10</sup> P. C. Carman, F. A. Raai, Proc. Roy. Soc., **A 209**, 59 (1951).
- <sup>11</sup> А. В. Киселев, Сборн. Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, 1952, стр. 71. <sup>12</sup> В. К. Семенченко, Колл. журн., **9**, 125 (1947). <sup>13</sup> О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **58**, 413 (1947).
- <sup>14</sup> А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, **100**, 107 (1955). <sup>15</sup> A. Blackbign, J. J. Kipling, J. Chem. Soc., 1955, 1493. <sup>16</sup> Г. И. Александрова, В. Ф. Киселеви др., ДАН, **108**, 283 (1956.)



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. ГОРОДЫСКИЙ и академик АН УССР Ю. К. ДЕЛИМАРСКИЙ

УРАВНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФфуЗИИ  
К НЕПОДВИЖНОМУ ЭЛЕКТРОДУ

В настоящее время принято (<sup>1-3</sup>), что диффузия реагирующего вещества к неподвижному электроду определяется следующими двумя условиями, сформулированными Котрелем (<sup>4</sup>) и Мак-Джайлеври и Райдилом (<sup>5</sup>): 1) до включения тока концентрация  $c_0$  реагирующего вещества одинакова во всей массе электролита; 2) на поверхности электрода концентрация ионов равна нулю в любой момент времени  $t$  после включения тока. Иначе говоря, для линейной диффузии

$$c(x, 0) = c_0; \quad (1)$$

$$c(t, 0) = 0; \quad (2)$$

для сферической диффузии

$$c(r, 0) = c_0 \quad (3)$$

$$c(r_0, t) = 0 \quad (4)$$

( $x$  и  $r$  — координаты,  $r_0$  — радиус шарового электрода).

Согласно этим условиям, решение общего уравнения диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = a \Delta c \quad (5)$$

дает для линейной диффузии

$$\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi a t}}; \quad (6)$$

и для сферической диффузии

$$\left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi a t}} + \frac{c_0}{r_0}, \quad (7)$$

где  $a$  — коэффициент диффузии.

Условия (1), (2) и (3), (4) не учитывают конвекции электролита и определяют процесс диффузии лишь в случае устранения перемешивания. Поэтому уравнения (6) и (7) совпадают с опытными данными только для неподвижных (желатинизированных) растворов (<sup>2</sup>) или только для небольших промежутков времени после включения тока, когда конвекция незначительна (<sup>2, 3, 6</sup>). В обычных же условиях электролиза после замыкания цепи сила тока на электроде падает во времени до некоторого установившегося значения и остается в дальнейшем постоянной (<sup>2, 3, 6, 7</sup>), вопреки уравнениям (6) и (7).

Из этого факта следует вывод, что процесс диффузии реагирующего вещества к электроду достигает во времени некоторого стационарного состояния с постоянным градиентом концентрации диффундирующего вещества на поверхности электрода. При этом, т. е. при достижении стационарного режима диффузии, очевидно, устанавливается постоянная толщина диффузионного слоя, на внешней границе которого поддерживается практически постоянная концентрация  $c_0$ . Этот вывод находится в согласии с теорией кон-



вективной диффузии Левича (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>), по которой при установившемся режиме основные изменения концентрации диффундирующего вещества происходят внутри некоторого диффузионного слоя практически линейно. Отсюда следует добавочное граничное условие диффузии реагирующего вещества к неподвижному электроду: на некотором расстоянии  $l$  или  $\rho - r_0$  от электрода концентрация реагирующего вещества поддерживается постоянной, равной  $c_0$ . Иначе говоря, для линейной диффузии

$$c(l, t) = c_0; \quad (8)$$

для сферической диффузии

$$c(\rho, t) = c_0. \quad (9)$$

Из условий (8), (9) не следует, однако, что в процессе нестационарной диффузии поддерживается постоянная толщина диффузионного слоя. Речь идет только о том, что на некотором расстоянии от электрода концентрация диффундирующего вещества практически не опускается ниже первоначальной, что происходит, по-видимому, вследствие естественной конвекции диффундирующего вещества.

Соответственно условиям (1), (2), (8) и (3), (4), (9) решение уравнения (5) с помощью интеграла Лапласа дает для линейной диффузии

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0}{l} \left[ 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\pi^2 k^2 \frac{at}{l^2}\right) \right], \quad (10)$$

а для сферической

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{c_0}{r_0} + \frac{c_0}{\rho - r_0} \left[ 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\pi^2 k^2 \frac{at}{(\rho - r_0)^2}\right) \right]. \quad (11)$$

Выведенные закономерности проверялись нами на кривых ток — время при выделении ртути на неподвижном ртутном сферическом катоде и при выделении серебра на неподвижном серебряном плоском катоде, а также по данным, полученным другими авторами (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>, <sup>7</sup>). При этом не применялось никакого принудительного размешивания электролита, так как нас в первую очередь интересовал случай естественной конвекции и диффузии. Для анализа экспериментальных данных мы пользовались следующими приближенными уравнениями диффузионного тока, выведенными на основании уравнений (10) и (11), пренебрегая всеми членами ряда  $\sum \exp\left[-\pi^2 k^2 \frac{at}{l^2}\right]$ , кроме первого:

$$j = j_{\infty} + nFa \frac{C_0}{l} 2 \exp\left(-\frac{\pi^2 at}{l^2}\right) \quad (12)$$

(линейная диффузия);

$$i = i_{\infty} + nFa \frac{c_0}{\rho - r_0} 2 \exp\left(-\frac{\pi^2 at}{(\rho - r_0)^2}\right) \quad (13)$$

(сферическая диффузия). Здесь  $i_{\infty}$  — плотность тока при  $t = \infty$ , т. е. плотность установившегося тока,  $i$  — плотность диффузионного тока. В первом случае

$$i_{\infty(\text{линейн})} = nFa \frac{c_0}{l}. \quad (14)$$

Во втором

$$i_{\infty(\text{сферич})} = nFa \left( \frac{c_0}{r_0} + \frac{c_0}{\rho - r_0} \right). \quad (15)$$

Уравнения (12) и (13) приводятся к виду

$$t = A - B \ln(i - i_{\infty}), \quad (16)$$

де для линейной диффузии

$$A = \frac{l^2}{\pi^2 a} \ln\left(2nF \frac{c_0}{l}\right), \quad B = \frac{l^2}{\pi^2 a}; \quad (17)$$

для сферической

$$A = \frac{(\rho - r_0)^2}{\pi^2} \ln\left(2nF \frac{c_0}{(\rho - r_0)}\right), \quad B = \frac{(\rho - r_0)^2}{\pi^2 a}. \quad (18)$$

Кривые ток — время снимались нами автоматически на фотобарабане электрографа при постоянных напряжениях на электродах. При замыкании

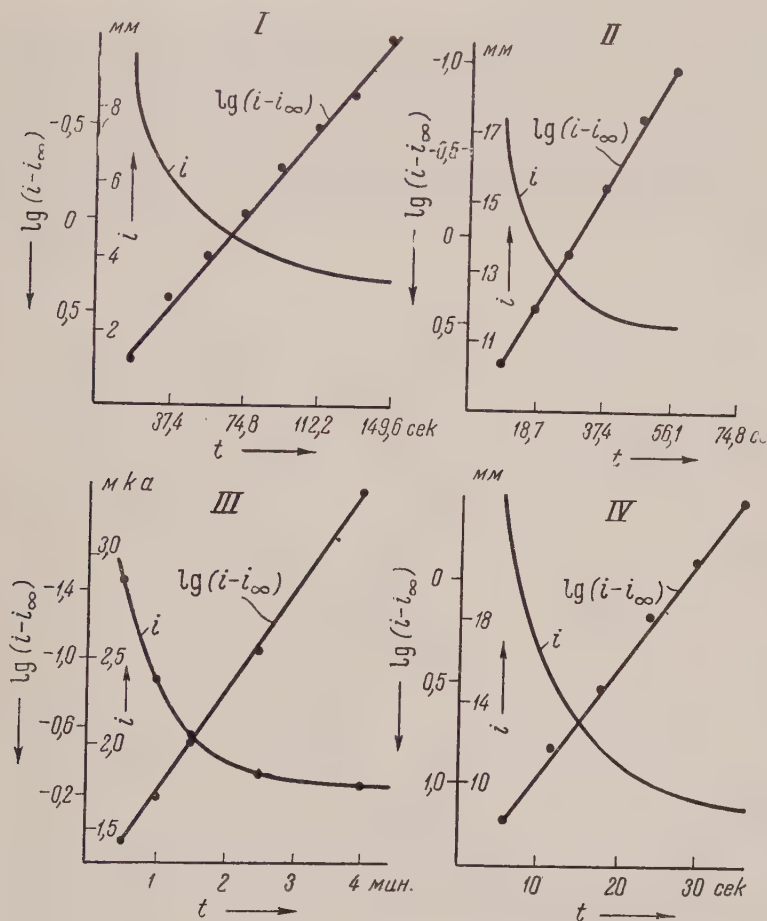


Рис. 1. Кривые ток — время. I — Выделение ртути на ртутном катоде,  $U = 12,5$  мВ; II — выделение серебра на серебряном катоде,  $U = 175$  мВ; III — окисление ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  на платиновом аноде  $(^2)$ , электрод F; IV — выделение цинка на платиновом катоде  $(^2)$ ,  $U = 1,20$  В

и зайчик зеркального гальванометра резко отклонялся от нуля, а затем лленно двигался в обратном направлении, описывая кривую ток — время. внения (12), (13), (16) тем больше соответствуют уравнениям (10), , чем больше значение  $t$ . При  $t = 0$  уравнения (10), (11) вообще не имеют ического смысла. Практически же для достижения хорошей сходимости

уравнения (16) с уравнениями (10), (11) достаточно времени порядка 1 сек. т. е. времени первоначального броска зайчика гальванометра.

Полученные нами и другими авторами кривые  $i = f(t)$  исследовались в координатах  $t$ ,  $\lg(i - i_\infty)$  (примеры кривых приведены на рис. 1). Значения  $i_\infty$  определялись из исследуемых кривых. Во всех исследованных нами случаях наблюдалась прямолинейная зависимость  $t$  от  $\lg(i - i_\infty)$ , что подтверждает справедливость уравнения (16) и принятых нами предположений. Величины  $A$  и  $B$  во всех случаях не зависели от приложенного к электродам напряжения.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении статьи.

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
17IX 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, М.—Л., 1948, стр. 31.  
<sup>2</sup> Н. А. Лайтнер, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3344 (1939). <sup>3</sup> Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, ЖФХ, **24**, 1486 (1950). <sup>4</sup> F. G. Cottrell, Zs. phys. Chem., **42**, 385 (1903). <sup>5</sup> D. McGillavry, E. K. Rideal, Rec. Trav. Chem. Pays Bas, **56**, 1013 (1937). <sup>6</sup> Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, Л. С. Беренблюм, ЖФХ, **27**, 1848 (1953). <sup>7</sup> Е. М. Скобец, П. П. Туров, В. Д. Рябоконь, Зав. лаб., **14**, 772 (1948). <sup>8</sup> В. Г. Левич, ЖФХ, **22**, 575 (1948). <sup>9</sup> А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952, стр. 79.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. КНЯЖЕВА и Я. М. КОЛОТЫРКИН

**АНОДНАЯ ПАССИВАЦИЯ ХРОМА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 II 1957)

В работе (1) мы рассмотрели данные по электрохимическому поведению хрома и никеля в растворе  $K_2SO_4$ , полученные при помощи потенциостатического метода поляризационных измерений. При этом было показано, что полученная таким методом кривая, выражающая зависимость устойчивой скорости растворения от потенциала, дает возможность определить поляризационные границы области пассивации, а также размеры коррозионных потерь в этой области и, следовательно, является важнейшей коррозионной характеристикой металла.

В настоящей работе при помощи потенциостатического метода было исследовано электрохимическое поведение чистого хрома при анодной пассивации его в растворах серной кислоты различной концентрации (1,0; 10; 0,01N). При этом устойчивая скорость растворения определялась не только по конечной величине анодного тока, которым поляризовался электрод для поддержания постоянным заданного значения потенциала, но и по анализу раствора на содержание ионов хрома. В области потенциалов, лежащих отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе, в которой переход хрома в раствор осуществлялся в основном за счет саморастворения, аналитический метод определения скорости растворения был единственным. Используемый в работе дифенилкарбазидный метод анализа позволял колориметрически определять содержание  $Cr^{+3}$  и  $Cr^{+6}$  в растворах с концентрацией до  $2 \cdot 10^{-8}$  г/см<sup>3</sup>. Содержание  $Cr^{+2}$  определялось йодометрически; чувствительность этого метода была на два порядка ниже чувствительности дифенилкарбазидного метода. Все измерения проводились в атмосфере очищенного азота. Методы приготовления и предварительной очистки электродов и растворов были те же, что и описанные в сообщении (1). Каждый опыт проводился при постоянной температуре, поддерживавшейся с точностью  $\pm 0,1^\circ$  С. Опыты проводились с электродами, предварительно активированными катодной поляризацией. После выключения катодного тока определялись скорость саморастворения и величина стационарного потенциала активного хрома в исследуемом растворе. В анодной области после достижения постоянной плотности тока при заданном значении потенциала электрод поляризовался определенное время в свежей порции раствора, которая затем анализировалась на содержание продуктов растворения.

Зависимость устойчивой скорости растворения от потенциала\*. Для 1,0 N раствора  $H_2SO_4$  зависимость эта выражается кривой *ABCDE* (рис. 1). По своему общему виду рассматриваемая кривая сходна с соответствующими кривыми, полученными ранее для никеля в растворе  $K_2SO_4$  (1) и для нержавеющей стали типа 18-8 в растворе  $H_2SO_4$  (2). При потенциалах, лежащих отрицательнее  $-0,350$  в,

\* Все значения потенциалов даны относительно потенциала нормального водородного электрода.



повышение потенциала сопровождается увеличением скорости растворения в соответствии с обычной тафелевской прямой с наклоном 0,07.

В интервале потенциалов от  $-0,350$  в до  $0,00$  в (участок  $BC$ ) наблюдается уменьшение устойчивой скорости растворения с потенциалом, хотя зависимость между этими величинами и в этом случае соответствует тафелевской прямой, однако с обратным по знаку наклоном. При анализе раствора на продукты растворения, в этой области поляризаций обнаруживались как ионы  $Cr^{+2}$ , так и ионы  $Cr^{+3}$  в соотношениях, близких к равновесным.

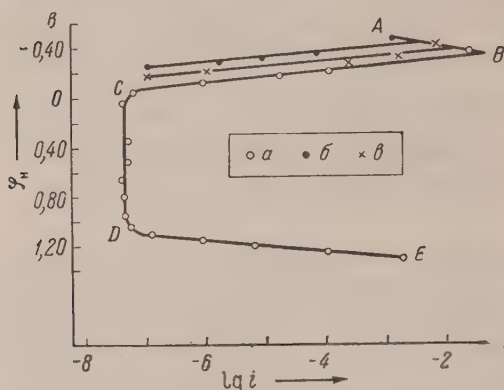


Рис. 1. Зависимость логарифма устойчивой скорости растворения от потенциала в растворах  $H_2SO_4$  различной концентрации:  $a$  —  $1N H_2SO_4$ ,  $б$  —  $0,1N H_2SO_4$ ,  $в$  —  $0,01N H_2SO_4$

Как отмечалось ранее (1), быстрое смещение потенциала в сторону положительных значений и в этой области сопровождается увеличением скорости растворения, аналогично тому как это имеет место на активной поверхности, и только в результате дальнейшей довольно продолжительной поляризации электрода при новом значении потенциала величина этой скорости достигает минимального устойчивого значения, соответствующего рассматриваемой кривой.

Как показали результаты анализа, растворение хрома в данной области поляризаций осуществляется в основном в виде трехвалентных ионов.

Положительнее  $1,10$  в (участок  $DE$ ) наступает явление перепассивации хрома. Как видно из рис. 1, дальнейшее повышение потенциала сопровождается ростом скорости растворения в соответствии с тафелевской прямой с наклоном  $0,04$  в. В табл. 1 приведены результаты анализа раствора на содержание ионов хрома после выдерживания в нем электрода при потенциале  $1,252$  в, лежащем в рассматриваемой области поляризаций. Там же приведены вычисленные значения потенциала, отвечающие окислительно-восстановительному равновесию для найденного соотношения концентраций трех- и шестивалентных ионов. Как видно из табл. 1, вычисленные значения потенциала практически совпадают с экспериментальным. Этот результат свидетельствует или о том, что растворение хрома в области перепассивации происходит с одновременным образованием ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr_2O_7^{2-}$  в соотношении, удовлетворяющем равновесию, или, что более вероятно, о быстром установлении равновесия между этими ионами.

Влияние pH раствора. Данные, характеризующие скорости саморастворения и стационарные потенциалы активного хрома в растворах

Таблица 1

Концентрация ионов Cr г-экв/л · 10 <sup>4</sup>		Потенциал, в отн. н. в. э		
$[Cr_2O_7^{2-}]$	$[Cr^{3+}]$	эксп.	вычисл.	$\Delta\phi$
7,54	1,01	1,252	1,255	+0,003
8,64	0,986	1,252	1,256	+0,004
9,50	1,08	1,252	1,255	+0,003

$H_2SO_4$  различной концентрации, приведены в виде отдельных точек на рис. 1. Они хорошо ложатся на один и тот же линейный отрезок (AB), который можно рассматривать как продолжение поляризационной кривой, полученной в 1,0 N  $H_2SO_4$  на активной поверхности хрома. Это свидетельствует о том, что зависимость скорости растворения активного хрома от потенциала в растворах серной кислоты различной концентрации выражается одной и той же кинетической кривой. В этом отношении поведение хрома сходно с поведением никеля, исследованного в работе Я. М. Колодыркина и А. Н. Фрумкина (5).

Изменение pH раствора заметно сказывается на электрохимическом поведении хрома в области пассивации. Как видно из рис. 1, уменьшение концентрации кислоты сопровождается смещением верхней границы области пассивации в сторону отрицательных значений потенциалов. Согласно полученным нами данным, зависимость потенциала, соответствующего началу пассивации от концентрации кислоты удовлетворяет уравнению:

$$\varphi_n = -0,350 + 0,050 \lg C$$

Уменьшение концентрации кислоты приводит также к смещению участка поляризационной кривой, лежащего в области перепассивации, в сторону отрицательных значений потенциалов. Как видно из рис. 2, зависимость потенциала, отвечающего одной и той же скорости растворения хрома в этой области поляризаций, от концентрации  $H_2SO_4$  выражается прямой с наклоном  $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH}\right)_i$ , близким к 0,063. Той же зависимости удовлетворяют данные, полученные в 0,1N NaOH.

Учитывая зависимость скорости растворения хрома в области перепассивации от потенциала и pH раствора, можно показать, что лимитирующая стадия реакции, за счет которой осуществляется растворение хрома в рассматриваемой области поляризаций, протекает с участием двух ионов  $H^+$  и трех электронов. Этот вывод согласуется с результатами, полученными в последнее время в работе Хеумана и Розенера (6).

**Влияние температуры.** На рис. 3 сопоставлены результаты, полученные в 0,1N растворе  $H_2SO_4$  при трех различных температурах: 15, 50 и 75° С. Повышение температуры приводит, прежде всего, к заметному повышению скорости растворения хрома в области пассивации.

На основе этих результатов нами была определена энергия активации процесса в той области поляризаций, в которой скорость устойчивого растворения не зависит от потенциала. Полученная при этом величина оказалась близкой к 5000 кал.

В предыдущем сообщении нами был сделан вывод о том, что анодная пассивация хрома не связана с образованием на его поверхности фазовой пленки, а является следствием кинетического торможения анодной реакции, вызываемого изменением состояния металлической поверхности со временем потенциалом, наступающего в результате адсорбционно-химического взаимодействия ее с кислородом воды. Этот вывод согласуется с результатами поляризационных наблюдений, полученными в настоящей работе. На рис. 4 наряду со стационарной поляризационной кривой нанесены данные, отвечающие начальным значениям плотностей тока при соответствующих потенциалах. Как видно из этого рисунка, при соединении точки, отвечающей конечной устойчивой плотности тока при каждом заданном значении потенциала (светлые точки) с точкой, отвечающей начальной

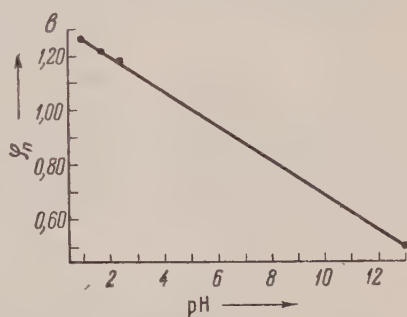


Рис. 2. Зависимость потенциала от pH раствора в области перепассивации при постоянном значении анодного поляризующего тока ( $i = 1 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>)

плотности тока при последующем более положительном потенциале (темные точки) получают прямые с наклоном, близком по величине к наклону верхнего линейного отрезка кривой (см. рис. 1), характеризующего зависимости скорости растворения активного хрома от потенциала. Таким образом, если исключить или свести к минимуму временные явления, то поляризуемость хрома и, следовательно, зависимость скорости растворения от потенциала в области пассивации сохраняется такой же, как и в активном состоянии, что по нашему мнению не согласуется с представлением о существовании на поверхности пассивного металла фазовой окисной пленки, наличие которой должно было бы приводить к повышенной поляризуемости электрода.

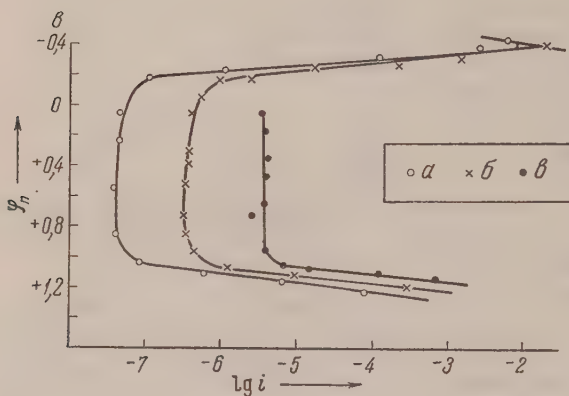


Рис. 3

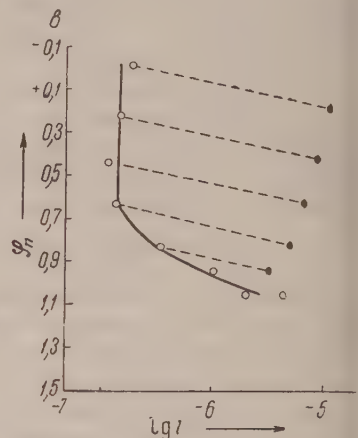


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма устойчивой скорости растворения от потенциала в растворе 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных температурах: а — 25°, б — 50°, в — 75°С

Рис. 4. Зависимость логарифма скорости растворения хрома от потенциала и времени в растворе 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при t=50°

В соответствии с развитыми представлениями наблюдаемая зависимость положения верхней границы области пассивации от pH раствора находит сравнительно простое объяснение. Если предположить, что адсорбирующиеся частицами являются ионы OH<sup>-</sup>, то легко можно показать, что степень заполнения ими поверхности и, следовательно, степень ее запассивирования должны зависеть не только от потенциала, но и от pH раствора. Очевидно также, что чем выше концентрация ионов OH<sup>-</sup>, тем отрицательнее должен быть потенциал, при котором они начнут внедряться в поверхностный слой и, следовательно, при котором может начаться пассивирующая адсорбция. На основе адсорбционного механизма пассивации наблюдаемая зависимость устойчивой скорости растворения от потенциала также находит простое объяснение, если учесть, как это было сделано ранее<sup>(1,2)</sup> что состояние металлической поверхности, определяющее перенапряжение анодной реакции, меняется с потенциалом по экспоненциальному закону.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
12 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. М. Колотыркин, В. М. Княжева, ЖФХ, **30**, 1990 (1956).
- <sup>2</sup> Н. С. Бунэ, Я. М. Колотыркин, ДАН, **111**, 1050 (1956).
- <sup>3</sup> Б. В. Эршлер, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 2, Изд. АН СССР, 1943, стр. 52.
- <sup>4</sup> К. Ф. Вонхоффер, Zs. Elektrochem., **59**, 594 (1955); U. F. Frank, K. Weil, Zs. Elektrochem., **56**, 814 (1952); K. U. Weil, K. F. Wonnehoff, Zs. Phys., Chem., **4**, 175 (1955).
- <sup>5</sup> Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, ДАН, **33**, 446 (1941).
- <sup>6</sup> I. h. Neumann, W. Rösener, Zs. Elektrochem., **59**, 722 (1955).



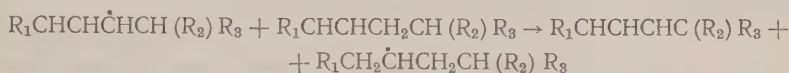
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. И. ЛЯДОВА, В. И. ВЕДЕНЕЕВ и В. В. ВОЕВОДСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО  
РАСПАДА ИЗОБУТИЛЕНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 I 1957)

Одним из нас <sup>(1,2)</sup> была предложена цепная термического распада олефинов, основанная на представлении о перераспределении атома Н между радикалом аллильного типа и молекулой олефина с образованием алкильного радикала и диена:



или



С этой точки зрения удалось удовлетворительно объяснить состав продуктов термического распада олефинов различного строения.

Эти представления не могли быть непосредственно распространены на крекинг таких простейших олефинов, как  $C_3H_6$  и  $i-C_4H_8$ , из-за отсутствия образующихся из них аллильных радикалов атомов Н, способных вступать в реакцию перераспределения.

Было предложено <sup>(2)</sup>, что в случае  $C_3H_6$  и  $i-C_4H_8$  образованию продуктов реакции всегда предшествует присоединение аллильного радикала к двойной связи олефина.

Нам представлялось интересным детально изучить термический распад изобутилена, обращая особое внимание на получение дополнительных данных о цепном характере этого распада и на проверку гипотезы о возможности передачи Н-атома от тех или иных радикалов на двойную связь олефина.

Крекинг изобутилена изучался в обычной статической вакуумной установке в интервале температур от 542 до 620° и интервале давлений от 100 до 500 мм рт. ст. Для выяснения вопроса о возможности передачи Н-атома от радикала к молекуле олефина проводились опыты со смесями  $i-C_4H_8$  с  $C_2H_4$  в интервале температур от 542 до 600° и интервале давлений от 200 до 600 мм рт. ст.

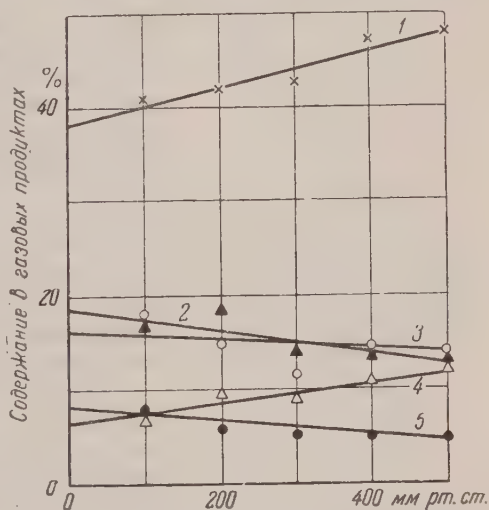


Рис. 1. Зависимость состава газовых продуктов от давления при крекинге  $i-C_4H_8$ ;  $T=542^\circ$ ,  $\Delta p/p_0=0,1$ , 1 —  $CH_4$ , 2 —  $C_3H_6$ , 3 —  $H_2$ , 4 —  $C_4H_{10}$ , 5 —  $C_2H_4$



Таблица 1

	$p_0$ , мм рт. ст.	$\frac{\Delta p}{p_0} \cdot 10^2$	$t$ в мин.	$C_2H_4$ конечн., мм рт. ст.	$C_2H_4$ расх., мм рт. ст.	$i-C_4H_{10}$ конечн., мм рт. ст.	$i-C_4H_{10}$ расх., мм рт. ст.	Разлож. $C_2H_6$ , %	Разлож. $i-C_4H_{10}$ , %	$H_2$	мм рт. ст.			
											$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$i-C_4H_{10}$
$C_2H_4$ $i-C_4H_{10}$ $C_4H_8 : C_2H_4 = 1 : 1$	200	0	2,5	193	7	—	—	—	—	—	—	3,5	—	—
	200	12,5	2,5	7,2	—	137	63	31,5	—	16,8	38,5	1,9	17,3	4,0
	400	5	2,5	142	58	418	82	41	—	33,6	61,5	34	27,4	3,4

Предварительное исследование кинетики реакции термического распада изобутилена проводилось по изменению общего давления, которое измерялось мембранным манометром. Максимальные скорости  $\frac{dp}{dt}$ , найденные по кривым

$\Delta p$  — время, пропорциональны начальному давлению  $i-C_4H_{10}$  в интервале давлений от 30—500 мм рт. ст. Это указывает на первый порядок реакции. Энергия активации реакции по изменению максимальных скоростей с температурой оказалась  $E = 49,5 \pm 3$  ккал/моль. Ранее находили 53,7 ккал/моль в интервале 580—630°<sup>(3)</sup>; 67 ккал/моль в интервале 780—810°<sup>(4)</sup>.

Для изучения кинетики процесса по расходу изобутилена и накоплению продуктов применялся термохроматографический метод анализа газов. Он показал, что основными газовыми продуктами крекинга изобутилена являются  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $i-C_4H_{10}$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2$ , наряду с небольшими количествами  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$ .

Изменение состава газовых продуктов с изменением давления и процента превращения для  $T = 542^\circ$  показано на рис. 1 и 2. Подобные же зависимости сняты для  $T = 600, 568, 555^\circ$ .

Экстраполяция кривых, описывающих зависимость состава газовых продуктов от процента превращения, к нулевому проценту превращения позволяет установить первичные продукты реакции и их соотношения.

Ввиду трудностей, связанных с детальным анализом жидкостей, мы оценивали их количество и соотношение в них углерода и водорода по балансу между израсходованным изобутиленом и полученными газообразными продуктами. Расчет показал, что около трети израсходованного изобутилена (по углероду) переходит в жидкость. С увеличением процента превращения количество жидкостей несколько увеличивается (до половины израсходованного изобутилена). С повышением температуры доля жидкостей по отношению к израсходованному изобутилену несколько уменьшается. Соотношение углерода и водорода в жидкости было  $\approx 1$ .

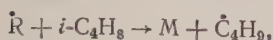
Опыты по крекингу  $i-C_4H_{10}$  показали, что в качестве одного из первичных продуктов образуется до 10% изобутана. Количество изобутана растет с увеличением давления и понижением температуры. Это показывает, что в наших условиях осуществляется реакция присоединения H-атома к двойной связи изобутилена.

Для дальнейшего выяснения вопроса о переносе H-атома на двойную связь олефина был изучен крекинг смесей  $i-C_4H_{10}$  с  $C_2H_4$ .

В табл. 1 результаты одного из таких опытов при  $T = 600^\circ$  и  $p = 400$  мм рт. ст. для смеси  $i-C_4H_{10} : C_2H_4 = 1 : 1$  сопоставлены с результатами крекинга чистых  $i-C_4H_{10}$  и  $C_2H_4$ .

Приведенные в табл. 1 данные позволяют сделать ряд выводов. Прежде всего, они подтверждают представление о цепном механизме реакции; увеличение скорости расходования  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_4$  не может быть объяснено в рамках представлений о чисторадикальном или молекулярном механизме процесса. К тому же выводу можно прийти, анализируя данные по образованию большого количества этана (4 мм). С другой стороны, образование этана в таких больших количествах является еще одним доказательством возможности реакции передачи H-атома на двойную связь олефина.

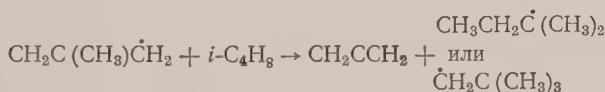
Мы считаем, что наши опыты подтверждают предположение о существовании при крекинге изобутилена реакции:



в смеси изобутилена с этином реакции



Сопоставление данных по анализу первичных газовых продуктов и по составу жидкостей приводит к выводу, что предложенная ранее В. В. Воеводским схема для крекинга  $\text{H}_6$  и  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  недостаточна. Необходимо было ввести в схему новые пути превращения радикала  $i\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_7$ . В качестве таких путей можно предположить спад  $i\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_7$  на  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и аллен, а также реакцию передачи метильного радикала от  $i\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_7$  к молекуле изобутилена.



Некоторым подтверждением возможности таких реакций может служить образование аллена при крекинге изобутилена, которое наблюдалось Раймом и Шварцем<sup>(4)</sup>. В наших условиях аллен неустойчив. Специальные опыты с добавкой аллена показали, что за время, соизмеримое с временем проведения опытов, он полностью исчезает из газовой фазы.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
12 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Воеводский, ДАН, **94**, 909 (1954). <sup>2</sup> В. В. Воеводский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, 1955, стр. 150. <sup>3</sup> M. J. Morra, F. J. Stubbs, J. Chem. Soc., 1952, 381. <sup>4</sup> M. Szwarc, J. Chem. Phys. **292** (1949). <sup>5</sup> F. O. Rice, L. Wall, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3967 (1950).

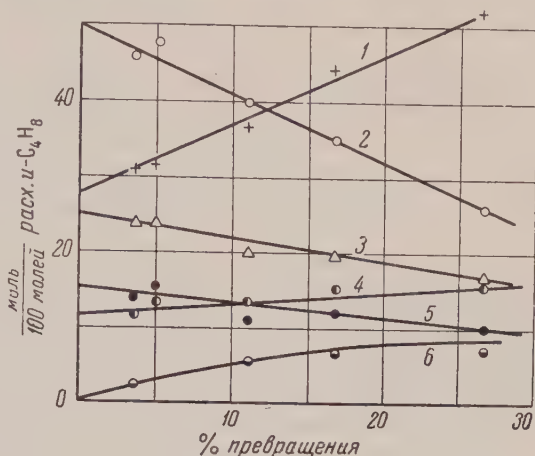


Рис 2. Зависимость состава газовых продуктов от процента превращения при крекинге  $i\text{-C}_4\text{H}_8$ ;  $T=542^\circ$ ,  $p=300$  мм рт. ст., 1 —  $\text{CH}_4$ , 2 —  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 3 —  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 4 —  $\text{H}_2$ , 5 —  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 6 —  $\text{C}_2\text{H}_6$

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ

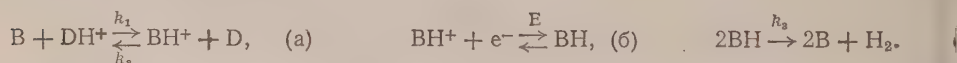
# О ПРИРОДЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТОКОВ ВОДОРОДА В ПОЛЯРОГРАФИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 I 1957)

Возникновение каталитических волн водорода (<sup>1-5</sup>) обычно объясняется снижением энергии активации разрядов ионов водорода под действием катализаторов. В соответствии с этим каталитические волны должны иметь необратимый характер и их потенциалы полуволны должны изменяться с концентрацией раствора. Это, однако, не согласуется с опытом, по крайней мере при каталитическом действии органическими основаниями. Так, Киркпатрик (<sup>3</sup>) нашел, что потенциалы волн, вызываемых алкалоидами, почти не зависят от pH; то же наблюдали Кута и Драбек (<sup>4</sup>) для волн, катализируемых пиридином.

Логично предположить, что разряд пиридиниевого иона, определяющий каталитическую волну, протекает по тому же механизму, что и разряд замещенных четвертичных пиридиниевых солей (<sup>6</sup>), т. е. что он представляет собой обратимый электрохимический процесс с последующей быстрой димеризацией электродных продуктов, приводящей, однако, в отличие от N-замещенных солей, не к димеру (<sup>6</sup>), а к выделению H<sub>2</sub> и регенерации пиридина. В настоящей работе показана справедливость этого предположения, а также для одного из случаев оценены значения констант скорости реакций, определяющих каталитическую волну.

Общая схема каталитического процесса может быть представлена следующим образом (<sup>5,7</sup>):



Катализатор (могущий существовать в кислотной (BH<sup>+</sup>) и основной (B) формах) в кислотной, катионной, форме BH<sup>+</sup> обратимо разряжается на катоде, давая радикалы BH. Радикалы затем быстро димеризуются, регенерируя катализатор в основной форме B и давая молекулу водорода. Далее основная форма, реагируя с находящимся у электрода донором протонов DH<sup>+</sup>, переходит в кислотную, и весь цикл повторяется. Применяя к этой схеме метод расчета Брдички и Визнера (<sup>8-10</sup>), получаем для балансов веществ (<sup>5</sup>):

$$i = \kappa ([BH^+]_o - [BH^+]_s) + sF\mu_1 (k_1 [DH^+]_s [B]_s - k_2 [BH^+]_s [D]_s), \quad (1)$$

$$i = \kappa ([B]_o - [B]_s) - sF\mu_1 (k_1 [DH^+]_s [B]_s - k_2 [BH^+]_s [D]_s). \quad (2)$$

$$sF\mu_3 k_3 [BH]_s^2 + \kappa [BH]_s = i. \quad (3)$$

Здесь  $\kappa$  — константа уравнения Ильковича (принимается одинаковой для всех форм катализатора),  $s$  — средняя поверхность капельного электрода,  $\mu$  — толщина реакционного слоя (<sup>8,9,11</sup>), индекс  $s$  относится к поверхностным концентрациям веществ,  $o$  — к объемным.

Из этих уравнений вытекает, что

$$i = \frac{\kappa ([\text{BH}^+]_o - [\text{BH}^+]_s) + P \kappa [\text{B}]_o - R [\text{BH}^+]_s}{1 - P}, \quad (4)$$

$$P = \frac{k_1 s F \mu_1 [\text{DH}^+]_s}{\kappa + k_1 s F \mu_1 [\text{DH}^+]_s}, \quad (5)$$

$$R = k_2 s F \mu_1 [\text{D}]_s (1 - P). \quad (6)$$

В хорошо забуференных растворах при постоянной высоте ртутного столба  $P = \text{const}$ ,  $R = \text{const}$ ,  $[\text{DH}^+]_s = [\text{DH}^+]_o$  и  $[\text{D}]_s = [\text{D}]_o$ .

Для предельного тока ( $[\text{BH}^+]_s \rightarrow 0$ ) из (4) получаем:

$$i_{\text{пр}} = \frac{\kappa ([\text{BH}^+]_o + P [\text{B}]_o)}{1 - P} = \frac{\kappa [\text{B}]_o}{1 - P} \left( \frac{[\text{BH}^+]_o}{[\text{B}]_o} + P \right). \quad (7)$$

Сравнивая (4) и (7), находим, что  $[\text{BH}^+]_s = (i_{\text{пр}} - i) (1 - P) / (\kappa + R)$ .  $[\text{BH}]_s$  находим следующим образом. Второе слагаемое левой части равенства (3) обычно на несколько порядков меньше первого, поэтому, пренебрегая малой величиной  $\kappa [\text{BH}]_s$  и учитывая <sup>(9, 11)</sup>, что  $\mu_3 = (D/k_3 [\text{BH}]_s)^{1/2}$ , получаем из (3):  $[\text{BH}]_s = (i/s F k_3^{1/2} D^{1/2})^{2/3}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии. При подстановке значений  $[\text{BH}^+]_s$  и  $[\text{BH}]_s$  в соотношение Нернста, получаем общее уравнение каталитической волны:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{\text{пр}} - i}{i^{2/3}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1 - P) (sF)^{1/2} (k_3 D)^{1/2}}{\kappa + R} \quad (8)$$

или

$$E = \varepsilon_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{\text{пр}} - i}{i^{2/3}}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon_0$  — константа, равная потенциалу при  $i^{2/3} = i_{\text{пр}} - i$ ;  $E_0$  — нормальный потенциал редокс-системы. Рассмотрим частные случаи каталитических токов водорода в хорошо забуференных растворах. При очень малой скорости  $k_1$  каталитического процесса (а) и высокой  $[\text{BH}^+]_o$ , т. е. когда  $p \ll 1$  и  $\kappa \gg R$ , ток согласно (4) и (7) определяется диффузией  $\text{BH}^+$  и, так же как и диффузионный ток, пропорционален  $(h)^{1/2}$  или  $t^{-1/2}$  ( $h$  — высота ртутного столба над электродом,  $t$  — период капания). В этом случае уравнение (8) становится тождественным выражению для диффузионной волны обратимого процесса с быстрой димеризацией электродных продуктов <sup>(9, 12)</sup>, изученного на примере восстановления N-алкилпиридиниевых солей <sup>(6)</sup>. Потенциал полуволны  $E_1$  в этом случае становится на  $\sim 19$  мВ отрицательнее при десятикратном увеличении  $t$  или  $C$  ( $C = [\text{BH}^+]_o + [\text{B}]_o$  — аналитическая концентрация катализатора в растворе).

При достаточно высоких скоростях каталитического процесса и низких  $[\text{BH}^+]_o$  ( $[\text{BH}^+]_o \ll [\text{B}]_o$ ) ток определяется главным образом скоростью каталитического процесса (а) <sup>(5)</sup>. Далее могут встретиться два случая.

1. Если скорость обратной реакции ( $k_2$ ) также достаточно высока, то  $R \gg \kappa$  и  $\mu_1 = (D/k_2 [\text{D}]_s)^{1/2}$ ; при этом, если  $p \ll 1$ , то  $\kappa P$  и  $R$ , а следовательно и каталитический ток, не зависят от  $h$  или  $t$  <sup>(5)</sup>. Величина  $\varepsilon_0$  в этом случае не зависит от  $C$  и  $t$  и является характерной электрохимической константой катализатора  $\text{BH}^+$  при данном рН раствора. Величина  $E_{1/2}$ , как видно из (5), (7) и (8), определяется выражением:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(k_3 C)^{1/2} (\kappa P)^{1/2}}{(k_2 [\text{D}]_o)^{1/2} [sF (1 - P)]^{1/2} D^{1/2}}, \quad (10)$$

т. е.  $E_{1/2}$  становится на  $\sim 19$  мВ положительнее при десятикратном возрастании  $C$  и не зависит от  $t$ .



II. Если скорость обратной реакции (а) мала, то  $\mu_1$  может распространиться до размеров диффузионного слоя и стать равным  $0,233 \sqrt{D/t}$  (13). В этом случае  $R$ , а при  $P \ll 1$  также и  $i_{пр}$ , увеличиваются с уменьшением  $h$ ; при этом  $i_{пр}$  пропорционален  $h^{-1/2}$  или  $t^{1/2}$ . Действительно:

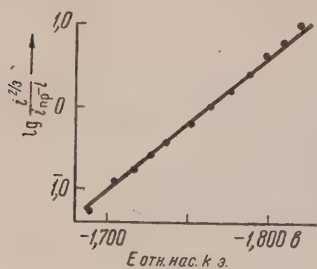


Рис. 1. Зависимость  $\lg i^{1/2}/(i_{пр} - i)$  от  $E$  для каталитических волн, вызываемых пиридином в 0,1 М растворе буры

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-P)^{1/2} sF (k_1 k_3)^{1/2} C^{1/2} D^{1/2} (0,233 t^{1/2})^{1/2}}{\kappa + R}, \quad (11)$$

т. е.  $E_{1/2}$  при десятикратном увеличении  $C$  становится на  $\sim 19$  мВ положительнее, а при увеличении  $t$  становится либо положительнее, либо

отрицательнее — в предельном случае (при  $\kappa \ll R$ ) на  $\sim 19$  мВ (так как  $\kappa$  пропорциональна  $t^{-1/2}$ , а  $R$  в данном случае  $\sim t^{1/2}$ ).

Для проверки выведенных соотношений исследовались каталитические волны водорода, вызываемые пиридином в 0,1 М растворе буры и обратных буферных растворах. Работа проведена при 25°. Капилляр капельного электрода имел лопаточку для принудительного отрыва капель (15); его  $m$  и  $t$  при  $h = 50$  см были соответственно 3,82 мг/сек и 0,26 сек. Потенциалы электрода измерялись потенциометрически по отношению к насыщенному каломельному электроду. В их значения вносилась поправка на  $iR_{ом}$  в ячейке.  $E_{1/2}$  находились интерполяцией на прямолинейных (в средней части) графиках ( $\lg i/(i_{пр} - i)$ ,  $E$ ). Сила тока исправлялась на остаточный ток. Растворы освобождались от кислорода продуванием азота.

На рис. 1 приведена найденная на опыте зависимость между  $\lg i^{1/2}/(i_{пр} - i)$  и  $E$ ; прямолинейный характер ее и величина наклона точно соответствуют уравнению (8). Величина  $\epsilon_0$ , в соответствии с (8), не зависит от  $C$  и при  $h = 50$  см в 0,1 М растворе буры равна  $-1,759$  в. Величина  $i_{пр}$  волн в 0,1 М растворе буры растет с уменьшением  $h$  почти пропорционально  $h^{-1/2}$ , что соответствует медленной обратной реакции (а). В хорошем количественном согласии с теорией для этого случая ( $[BH^+]_o \ll [B]_o$ ,  $\kappa \ll R$ )  $E_{1/2}$  становится положительнее с ростом  $C$  и отрицательнее с ростом  $t$  (рис. 2).

Поскольку в щелочных растворах донором протонов  $DH^+$  является вода (4, 5) и  $D$  соответствует ионам  $OH^-$ , то повышение рН раствора должно увеличивать скорость обратной каталитической реакции и тем самым уменьшать  $\mu_1$ . При достаточно высоком рН (для пиридина при  $pH \geq 10$ )  $\mu_1$  перестает зависеть от  $t$ ; уменьшение  $\mu_1$  в свою очередь приводит к уменьшению  $P$ , а следовательно, и  $i_{пр}$ . При  $P \ll 1$  из (5) и (7) следует, что  $i_{пр} = k_1 sF [H_2O] (D/k_2 [OH^-]_s)^{1/2}$ , т. е.  $i_{пр}$  при достаточно высоких рН не

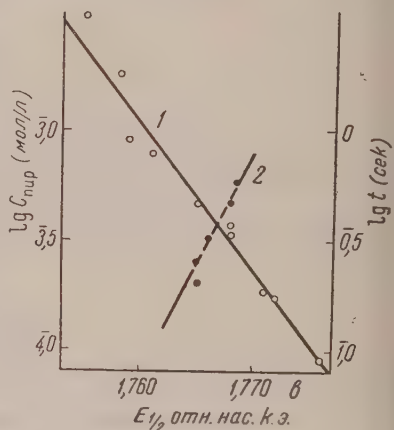


Рис. 2. Зависимость  $E_{1/2}$  от  $C$  пиридина (1) и периода капания (2) в 0,1 М растворе буры

зисит от  $t$  и изменяется пропорционально  $[\text{OH}]^{-1/2}$ . Опыт подтверждает этот вывод. Значения  $E_{1/2}$  и  $\varepsilon_0$ , в соответствии с (8), при увеличении рН (вследствие возрастания  $R$ ) становятся отрицательнее.

Дополнительным подтверждением обратимости электродного процесса при галитическом выделении водорода может служить пересечение каталитических волн с так называемыми волнами Фурнье (с. 3), получающимися при наложении на электрод, кроме постоянного, также небольшого синусоидального напряжения (<sup>16-18, 6</sup>). Интересно отметить, что, вследствие влияния предвствующей реакции, потенциал точки пересечения  $E^*$  расположен значительно ближе к  $E_{1/2}$  в случае каталитических волн, чем для обратного процесса с последующей димеризацией (<sup>6</sup>).

Оценка констант скорости реакций была сделана, исходя из зависимостей для каталитического тока в 0,1 М растворе буры при 25°. Для расчета использовались следующие данные:  $\kappa = 4,05 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{л/мМ}$  (принятая равной  $\kappa$  метилпиридиния (<sup>6</sup>)),  $s = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ ,  $\mu_1 = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ см по } (13)$  (при  $t = 0,26 \text{ сек}$ ),  $[\text{OH}^-] = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л}$  (рН = 9,24). Так как в этих условиях  $[\text{BH}^+]_0 / [\text{B}]_0 \ll P$  и  $C \approx [\text{B}]_0$ , то из опытного значения  $i_{\text{пр}}/C = 1,98 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{л/мМ} = \text{const}$  при  $t = 0,26$  из (7) найдено  $P = 0,329$  и из (5)  $[\text{H}_2\text{O}] = 4,3 \text{ сек}^{-1}$  ( $k_1 = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ). Значения  $K = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}] / k_2 = 1,7 \cdot 10^{-9}$  получена величина  $k_2 = 2,5 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ .

Можно считать, что  $E_0 \approx E^* = -1,778 \text{ в}$  (<sup>16-18</sup>), то из опытного значения  $\varepsilon_0 = -1,759 \text{ в}$  и  $R = 13,3 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{л/мМ}$  (<sup>6</sup>) из (8) для  $k_3$  получена величина  $10^{14} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ . Эта величина значительно превышает константу скорости димеризации радикалов N-метилпиридиния (<sup>6</sup>).

В небуферных растворах сохраняется обратимость электродного процесса, однако, благодаря изменению рН в приэлектродном пространстве,  $E$  кривые каталитических волн растягиваются вдоль оси  $E$ . Можно предположить, что аналогичный механизм каталитического процесса имеет место при катализе и другими катализаторами с оиевой структурой (<sup>7</sup>); в всяком случае, каталитические волны не связаны со снижением энергии ивации разряда ионов водорода, и их потенциалы определяются лишь электрохимическими свойствами катализаторов.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить д. А. Н. Фрумкина за обсуждение вопроса.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
5 I 1957

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Гейровский, Полярографический метод, Л., 1937, стр. 94.
- <sup>2</sup> E. Knobloch, Coll., 12, 407 (1947).
- <sup>3</sup> H. F. W. Kirkpatrick, Quart. J. Pharm. Pharmacol., 20, 87 (1947).
- <sup>4</sup> Я. Кута, И. Драбек, Сборн. Чехосл. хим. раб., 20, 902 (1955).
- <sup>5</sup> С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 615, 815.
- <sup>6</sup> С. Г. Майрановский, ДАН, 110, 593 (1956).
- <sup>7</sup> С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, Н. 87, 805 (1952).
- <sup>8</sup> R. Brdicka, K. Wiesner, Coll., 12, 138 (1947).
- <sup>9</sup> J. Naps, Chem. Zvesti, 8, 702 (1954).
- <sup>10</sup> С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 82, 93 (1952).
- <sup>11</sup> D. Kern, J. Am. Chem. Soc., 75, 2473 (1953).
- <sup>12</sup> J. Koucky, V. Naps, Coll., 20, 124 (1955).
- <sup>13</sup> J. Koutecky, R. Brdicka, V. Naps, Coll., 18, 622 (1953).
- <sup>14</sup> V. Vojir, Coll., 18, 629 (1953).
- <sup>15</sup> Е. М. Скобед, С. Кавецкий, Зав. лаб., 15, 1299 (1949).
- <sup>16</sup> M. Fournier, C. R., 232, 1673 (1951).
- <sup>17</sup> G. Buchanan, R. Werner, Austral. J. Chem., 7, 239 (1954).
- <sup>18</sup> T. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 25 (1955).

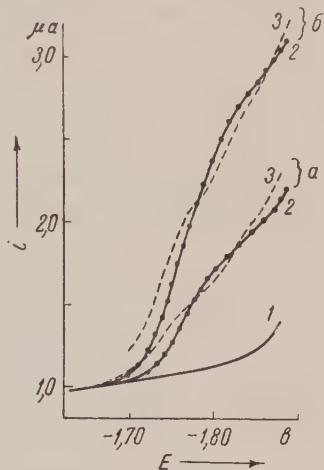


Рис. 3. Обычные полярограммы (2) и волны Фурнье (3) с  $E_{\sim} = 50 \text{ мВ}$ , 100 гц; фон 0,1 М раствор буры (1). Концентрация пиридина: а —  $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ , б —  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

Г. М. ПАНЧЕНКОВ, З. В. ГРЯЗНОВА и И. М. КУВШИННИКОВ

# ИОННЫЙ ОБМЕН НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПОТОКЕ ЩЕЛОЧИ ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ КОНТАКТА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 19 I 1957)

Алюмосиликатные катализаторы, имеющие большое промышленное значение, явились объектом ряда исследований (<sup>1-9</sup>). Многие работы были посвящены выяснению природы кислотной и обменной способности алюмосиликатов (<sup>2-7</sup>). Однако полной ясности еще не достигнуто. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению механизма ионного обмена на алюмосиликатных катализаторах. С этой целью изучалась кинетика ионного обмена в динамических условиях в щелочной и нейтральной средах.

В работе использовался промышленный катализатор состава 14%  $Al_2O_3$ , 86%  $SiO_2$  и катализатор состава 37%  $Al_2O_3$ , 63%  $SiO_2$ , приготовленный смешением соответствующих гидрогелей с последующим просушиванием до температуры 100°. Некоторые порции катализатора были прокалены при температуре 500, 750, 1100 и 1300° С. Катализатор имел форму цилиндрика высотой 4 мм и диаметром 3 мм. Использовался также измельченный катализатор, просеянный через сита от 200 до 350 меш. Опыты проводились в динамических условиях с различными скоростями потока растворов  $NaOH$ ,  $LiOH$  и  $KOH$ . Для проведения опытов в динамических условиях слой катализатора толщиной в одну таблетку помещался в тигель со стеклянным фильтром № 1. Через тигель с постоянной скоростью протекал раствор щелочи. Прошедший через слой катализатора раствор собирался в кол-

Таблица 1

Зависимость скорости ионного обмена (отнесенной к концентрации) от термической обработки катализатора состава 14%  $Al_2O_3$ , 86%  $SiO_2$

№№ п.п.	Температура прокаливания, в °С	Время прокаливания, час.	$V/C$
1	100	10	45
2	500	8	40
3	500	16	30
4	750	16	30
5	1100	4	24
6	1300	2	4

бочки, которые сменялись через определенные промежутки времени. Концентрация щелочи в пробе определялась титрованием по фенолфталеину. Результаты опытов по ионному обмену в щелочной среде представлены на рис. 1 и 2. На этих рисунках по оси ординат отложена величина  $a$  — количество миллиграммэквивалентов  $H^+$ , обмененных в 100 г катализатора данным объемом раствора, по оси абсцисс — объем раствора, пропущенного через слой катализатора определенной скоростью.

Как видно из рис. 1, для ионного обмена в динамических условиях получается обычная кривая насыщения. Начальный участок этой кривой

(рис. 2) хорошо аппроксимируется двумя прямыми. Тангенсы углов наклона прямолинейных отрезков характеризуют скорости ионного обмена. Величина тангенса угла наклона второго отрезка ( $V$ ) зависит от скорости потока и пропорциональна концентрации раствора. Скорость ионного обмена зависит также от степени предварительной термической обработки катализатора.



прокаливание производилось в токе сухого воздуха. Так как скорость процесса  $V$  пропорциональна концентрации раствора, то в табл. 1 использовалась функция  $V/C$ , которая от концентрации не зависит.

На основании наших опытов по изучению кинетики превращения углеводородов на алюмосиликатных катализаторах и данных табл. 2 можно сделать вывод, что для получения катализатора с постоянной активностью необходимо подвергнуть его термической обработке в течение не менее 16 часов при температуре 500—700°C.

Кинетические кривые ионного обмена алюмосиликатных катализаторов, дезактивированных прокаливанием при 1100 и 1300°, имеют линейные начальные участки кривой без излома. При прокаливании катализатора до 500° наблюдается уменьшение его объема (усадка) на 30%, но катализатор при этом все еще сохраняет значительную

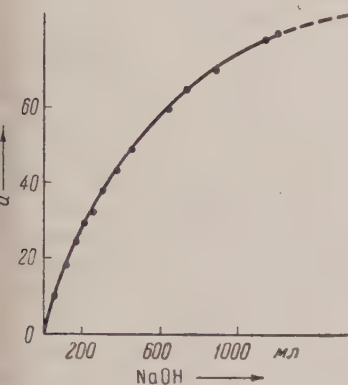


Рис. 1

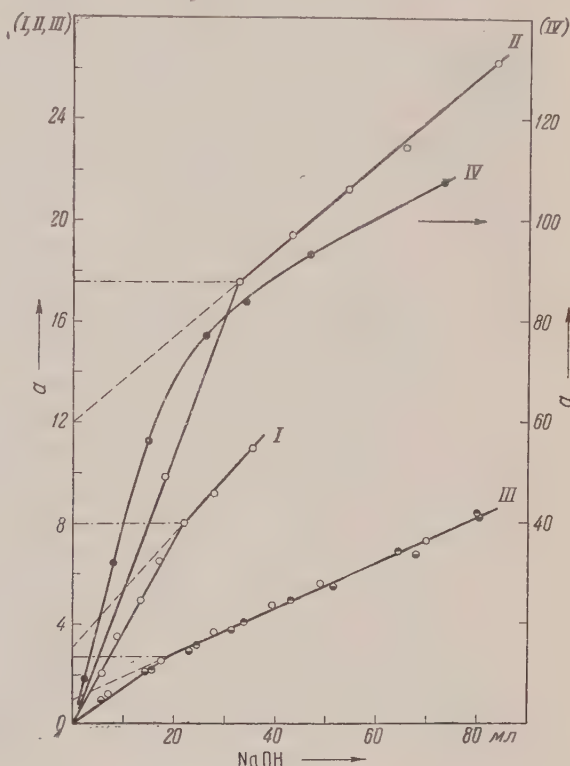


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика ионного обмена в динамических условиях на непрокаленном промышленном катализаторе.  $C_{\text{NaOH}} = 0,007 N$ ,  $v_n = 0,2$  мл/мин  
Рис. 2. Ионный обмен в динамических условиях: I — непрокаленный промышленный катализатор;  $C_{\text{KOH}} = 0,010 N$ ,  $v_n = 2,8$  мл/мин; II — непрокаленный катализатор состава 37%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 63%  $\text{SiO}_2$ ;  $C_{\text{NaOH}} = 0,055 N$ ,  $v_n = 3,6$  мл/мин; III — промышленный катализатор, прокаленный при 500° в течение 16 час.;  $C_{\text{NaOH}} = 0,010 N$ ,  $v_n = 3,5$ ; 3,1; 2,9 мл/мин; IV — порошкообразный промышленный катализатор, прокаленный при 500° в течение 16 час.;  $C_{\text{NaOH}} = 0,010 N$ ,  $v_n = 2,96$  мл/мин

кислотность. При прокаливании до 1300° усадка достигает 60%, а кислотность падает почти до нуля.

Для непрокаленного катализатора кинетические кривые иногда берут начало не от нуля. Как показали дополнительные исследования, это обусловлено наличием адсорбированного катализатором аммиака. Этим же, а также различной влажностью, объясняются и некоторые различия в скорости ионного обмена при одинаковых условиях. Если же катализаторы были предварительно прокалены, то неизменно наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов. На рис. 2 кривая III описывает результаты трех опытов, проведенных в одинаковых условиях с катализатором, прокаленным при 500° в течение 16 часов. Как видно из графика, все



точки трех опытов хорошо ложатся на одну кривую. Опыты с порошковым образным катализатором описываются непрерывной кривой без излома в начальном участке, причем скорость обмена возрастает в 20 раз (рис. 2, IV).

Таблица 2

Значения величин  $a_0$  и  $a'_0$ . Слой толщиной в одну таблетку. Катализатор состава 14%  $Al_2O_3$ , 86%  $SiO_2$

Нормальная концентрация исходной щелочи $C_{исх}$	Скорость потока, $v_p$ , мл/мин	$a_0$ , $\frac{\text{мэкв } H^+}{100 \text{ г}}$	$a'_0$ , $\frac{\text{мэкв } H^+}{100 \text{ г}}$
---	---------------------------------	--	---

Катализатор непрокаленный

0,006	2,4 4,0	7,0 6,8	2,0 4,0
0,010	2,5(LiOH) 2,8(KOH) 2,5 2,7 3,0	8,7 8,0 8,5 4,8 8,0	3,3 3,1 3,3 1,3 3,0
0,015	2,5(LiOH)	5,5	2,3
Средн.		7,2	
0,055	3,1 4,8 3,6*	30 20 17,6*	6,5 6,5 12,0*

Слой толщиной 4 см

0,007	3,5	8,5	2,0
0,011	0,5	8,0	2,8
Средн.		8,2	
0,098	1,8	46	20

Слой толщиной в одну таблетку. Катализатор, прокаленный при 550–750°

0,010	2,9 3,1 3,5 3,8	3,2 3,2 3,0 3,1	1,3 1,0 1,0 1,6
Средн.		3,1	

\* Опыт проведен с катализатором состава 37%  $Al_2O_3$ , 63%  $SiO_2$ .

катализатор состава 30%  $Al_2O_3$ , 70%  $SiO_2$  обладает максимальной кислотностью. Он имеет наибольшее количество обменных центров вообще и поверхностных в частности.

Для концентрации щелочи около 0,1 N наблюдается видимое увеличение величин  $a_0$  и  $a'_0$ . Это можно объяснить тем, что при таких концентрациях часть щелочи расходуется на растворение катализатора (10).

Наиболее вероятной причиной излома кинетических кривых является различие в доступности поверхностных и глубинных (находящихся внутри пор и между пакетами) обменноспособных центров катализатора. В таком случае излом объясняется завершением нейтрализации поверхностных центров. Их количество можно определить графически. Если поверхностный и глубинный процессы ионного обмена протекают последовательно один за другим, то количество поверхностных кислотных центров определяется ординатой излома  $a_0$ ; если же процессы протекают параллельно, то эта величина определяется точкой пересечения продолжения второго отрезка кинетической прямой с осью ординат  $a'_0$ . Значения ординат  $a_0$  и  $a'_0$  приведены в табл. 2. Исследование проведено с раствором NaOH и только в отдельных случаях, указанных в табл. 2, с растворами LiOH и KOH.

При достаточно малых концентрациях щелочи (до 0,015 N) она почти целиком нейтрализуется поверхностными ионами водорода. В этом случае наблюдается последовательный процесс нейтрализации поверхностных и глубинных ионов водорода, и, следовательно, величина  $a_0$  определяет число поверхностных ионов водорода. При увеличении концентрации щелочи ее оказывается достаточно, чтобы одновременно вести нейтрализацию поверхностных и глубинных ионов. В этом случае число поверхностных ионов определяется величиной  $a'_0$ . Из табл. 2 видно, что для непрокаленного промышленного катализатора количество поверхностных ионов водорода катализатора приблизительно равно 7 мэкв на 100 г катализатора, а для прокаленных катализаторов 3 мэкв на 100 г катализатора. Для непрокаленного катализатора состава 37%  $Al_2O_3$ , 63%  $SiO_2$   $a'_0 = 12$ ,

что естественно, так как известно, что

следования с растворами LiOH, NaOH и KOH показали, что природа щелочного иона не влияет на величину  $a'_0$ .

На основании полученных данных очевидно, что наиболее медленной стадией всего процесса является диффузия в глубь пор. В точке перелома, после завершения процесса поверхностной нейтрализации, скорость обмена определяется только диффузией в глубь пор. Таким образом, причиной того, что были получены не плавные кривые, а кривые с изломом, является резкое изменение скорости протекания процесса. Такая точка зрения на причину излома подтверждается данными по ионному обмену алюмосиликатного катализатора в динамических условиях в растворе нейтральных солей. В этом случае излом на кинетической кривой отсутствует, потому что процесс ионного обмена протекает приблизительно в  $10^3$  раз медленнее, чем в растворе щелочи. Таким же образом можно объяснить отсутствие излома на кинетической кривой ионного обмена алюмосиликатного катализатора, прокаленного до  $1100^\circ$  и до  $1300^\circ$ . При температуре  $900-1000^\circ$  происходит разложение алюмосиликата на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и муллит <sup>(11)</sup>, которые являются более слабыми кислотными агентами, чем алюмокремниевые кислоты. При этом скорость процесса нейтрализации достаточно мала, и излома не наблюдается. Другим подтверждением рассмотренного выше механизма ионного обмена является отсутствие точки излома на кинетических кривых и нейтрализации измельченного катализатора раствором щелочи (рис. IV). Последнее не позволяет объяснить излом кинетических кривых предположением о наличии различных по силе кислот.

Исследования Данфорта <sup>(12)</sup> показывают, что зависимость каталитической активности от степени отравления катализаторов растворами щелочей описывается ломаной линией с двумя изломами. Автор обращает внимание лишь на второй излом. Между тем во всех случаях на кривой наблюдается не один излом в точке, когда катализатор поглотил 2 экв на 100 г катализатора. Это хорошо согласуется с нашими результатами для катализаторов, подвергавшихся термической обработке.

Таким образом, можно прийти к следующему выводу: путем нейтрализации алюмосиликатного катализатора раствором щелочи можно легко быстро определять концентрацию внешних активных центров на нем. Следует указать, что этот метод не может быть общим для всех кислотных и окисных катализаторов, а годится лишь в случаях, когда скорости ионного обмена на поверхности и в глубине пор сильно различаются.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Вернадский, Очерки геохимии, 1934; В. И. Вернадский, С. И. Братов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, М., 1937. <sup>2</sup> Ю. А. Бипаж, ЖОХ, 17, 199 (1947). <sup>3</sup> А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Усп. хим., 161 (1951). <sup>4</sup> Ch. Thomas, Ind. and Eng. Chem., 41, 2564 (1949). <sup>5</sup> Г. М. Паников, Вестн. МГУ, № 6, 105 (1948). <sup>6</sup> А. Облад, Т. Милликен, Г. Миллс, Усп. хим., 22, 3, 279 (1953). <sup>7</sup> К. Г. Миесеров, Докл. АН, 101, 101 (1953). <sup>8</sup> I. J. Trambouse, L. de Mourgues, M. Pern, J. Chem. Phys., 51, 723 (1954). <sup>9</sup> I. E. Mars, R. P. Eisekens, J. Phys. Chem., 58, 1059 (1954). <sup>10</sup> А. П. Баллод, Кандидатская диссертация, МГУ, 1950. <sup>11</sup> В. Т. Баррет, М. Г. Заучер, И. Г. Смит, Доклад на Международной конференции по катализу, Филадельфия, 1956. <sup>12</sup> J. Danforth, J. Phys. Chem., 58, 1030 (1954).

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА (СУЛЬФАТА МЕДИ) НА ОБМЕННУЮ СОРБЦИЮ КРИСТАЛЛАМИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 I 1957)

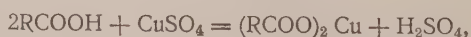
Было обнаружено <sup>(1)</sup>, что кристаллы жирных кислот способны сорбировать катионы из водных растворов солей, превращаясь в соответствующие металлические мыла. Скорость реакции обмена в сильной степени зависит от температуры, что связано, в частности, с полиморфными превращениями кристаллов кислот и влияющей на них гидратацией. Было установлено, что особенно интенсивное проникновение катионов металлов в решетку имеет место вблизи температуры плавления кислоты.

В данной работе изучалось выделение ионов водорода кристаллами лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот в водных растворах  $\text{CuSO}_4$  различной концентрации, которое оценивалось по изменению рН с помощью стеклянного электрода и лампового потенциометра ЛП-3. Растворы  $\text{CuSO}_4$  с внесенными в них кристаллами кислот сохранялись в закрытых бюксах при комнатной температуре ( $t \approx 20^\circ$ ). С целью ускорения процесса кристаллы кислот (Кальбаум) измельчались растиранием в ступке. Концентрация растворов  $\text{CuSO}_4$  изменялась в пределах 0,0004—0,5 N; при этом естественные значения рН, возникающие в результате гидролиза, лежали в пределах 6,0—3,8.

На рис. 1 показаны кривые зависимости  $\Gamma'$  — количества выделенных  $\text{H}^+$ -ионов, рассчитанного в эквивалентах на полную навеску взятой кислоты от исходных значений рН растворов (табл. 1) для  $\text{C}_{16}$ -,  $\text{C}_{14}$ - и  $\text{C}_{12}$ -кислот в различные моменты времени, до 200 суток. Кривые для всех кислот проходят через максимум, лежащий при рН = 4,75, соответствующей  $C = 0,05$  N и 10-кратному количеству соли по отношению к взятой навеске кислоты. Для трех указанных кислот положение максимума практически не зависит от длины цепи гомолога кислоты и определяется природой электролита ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ).

При укорочении цепи гомолога кислоты высота кривой, т. е. интенсивность выделения  $\text{H}^+$ -ионов растет. Это объясняется тем, что переход к более низким гомологам эквивалентен повышению температуры для более высокого гомолога, что соответствует прежним данным <sup>(1)</sup>.

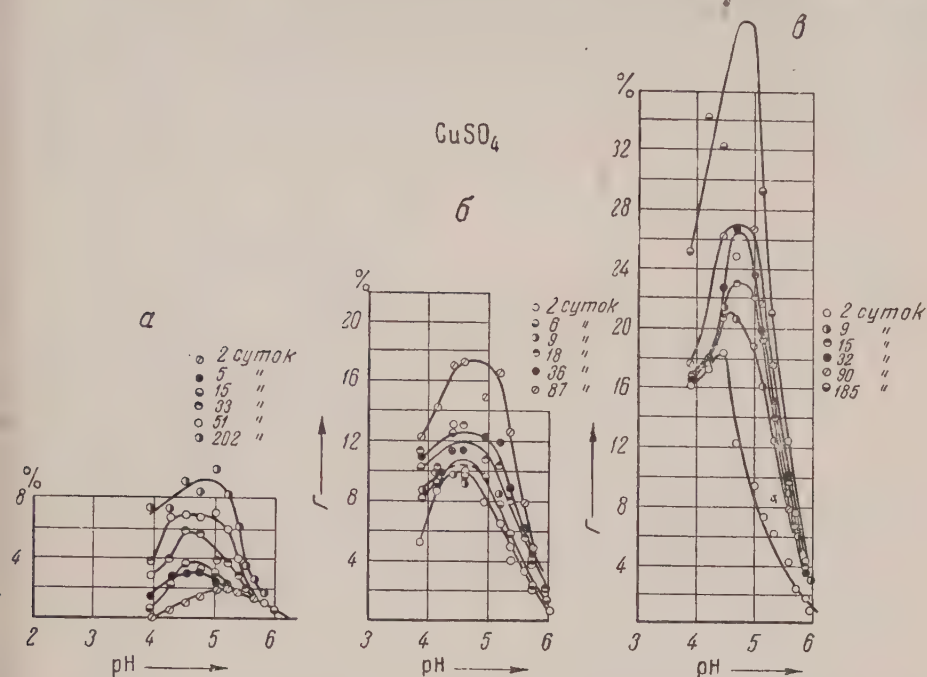
Представляют особый интерес причины появления максимума на кривой зависимости выделения  $\text{H}^+$ -ионов от концентрации  $C$  раствора. С возрастанием  $C_{\text{CuSO}_4}$  реакция, идущая по схеме



должна сдвигаться вправо, хотя излишнее накопление  $\text{H}^+$ -ионов в результате гидролитического распада  $\text{CuSO}_4$  в концентрированных растворах и в результате обменной сорбции могло бы тормозить обмен.



Поэтому первое предположение сводится к тому, что в более концентрированных растворах реакция замедляется из-за обратной реакции разло-



с. 1. Зависимость  $\Gamma'$  от pH для кристаллов пальмитиновой (а), миристиновой (б) и лауриновой (в) кислот в растворах  $\text{CuSO}_4$

ния образующегося медного мыла. Это, однако, опровергается тем, что солютные значения pH, достигающиеся в результате обменной сорбции в растворах средних концентраций, оказываются более низкими, чем в

Таблица 1

значения pH в исходных растворах  $\text{CuSO}_4$  и в тех же растворах после внесения в них навески кристаллов жирных кислот

Лауриновая кислота, навеска $m = 0,025$ г					Пальмитиновая кислота, навеска $m = 0,032$ г				
исх.	2 сут.	15 сут.	90 сут.	185 сут.	исх.	2 сут.	5 сут.	51 сут.	202 сут.
3,90	3,03	3,02	3,00	2,86	3,94	3,93	3,85	3,53	3,3
4,22	3,04	3,02	2,95	2,75	4,27	4,10	3,80	3,41	3,3
4,47	3,02	2,95	2,87	2,78	4,53	4,06	3,68	3,43	3,32
4,68	3,20	2,93	2,90	2,70	4,75	4,10	3,78	3,45	3,36
5,00	3,32	2,95	2,87	2,70	5,01	3,98	3,70	3,45	3,30
5,13	3,43	3,01	2,96	2,83	5,20	4,02	3,98	3,55	3,38
5,32	3,50	3,15	3,05	2,97	5,39	4,12	4,08	3,70	3,52
5,59	3,68	3,29	3,40	3,20	5,65	4,22	4,19	4,02	3,76
5,72	3,92	3,47	3,53	3,42	5,82	4,31	4,28	4,19	3,89
5,88	4,04	3,70	3,72	3,65	6,00	4,69	4,52	4,47	4,09
					6,00	4,65	4,59	4,62	3,89

в растворах наиболее высоких концентраций (табл. 1)\*. Поэтому аномалию ионно-сорбционного выделения  $\text{H}^+$ -ионов следует объяснить иначе.

При исследовании обменной сорбции в растворах  $\text{AgNO}_3$  на пальмитиновой кислоте кондуктометрическим методом нами было найдено, что электропроводность раствора  $\text{AgNO}_3$  в первое время понижается, проходит через

\* Потенциометр ЛП-3 обеспечивает по паспорту точность  $\text{pH} \pm 0,1$ . Здесь приводятся значения до сотых долей pH. Они не могут считаться точными во всех случаях, однако во всех сериях опытов при устойчивой работе потенциометра они, по-видимому, правильно отражают ход изменения pH с концентрацией.



минимум и далее нарастает, превышая исходное значение (рис. 2). Это указывает на то, что в первое время общая концентрация электролита убывает, очевидно, вследствие молекулярной сорбции  $\text{AgNO}_3$ , и лишь после того, как в результате обмена количество  $\text{H}^+$ -ионов становится достаточно большим, электропроводность достигает более высоких значений. Отсюда

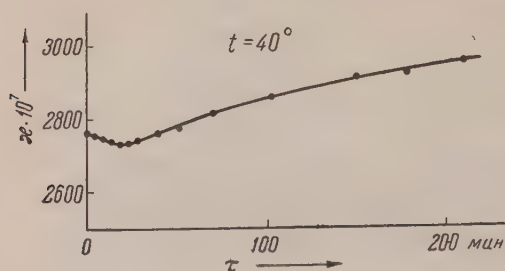


Рис. 2

следует, что при рассмотрении процессов обменной сорбции на кристаллах жирных кислот надо считаться с молекулярной сорбцией. Это следовало и из наших прежних данных с  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .

Молекулярная сорбция должна расти с повышением концентрации электролита, поэтому убыль скорости выделения  $\text{H}^+$ -ионов при повышении концентрации  $\text{CuSO}_4$  может быть связана с влиянием молекулярной сорбции. Следует отметить, что торможение реакции пр

более высоких значениях  $C_{\text{CuSO}_4}$  нельзя отнести к уменьшению активности раствора. По-видимому, основную роль играет кинетика процесса, зависящая от возникновения каких-то потенциальных барьеров.

Задержки процесса выделения  $\text{H}^+$ -ионов слабее выражены у наиболее коротких гомологов кислот, следовательно повышение активности кислот, подвижности ее молекул в кристалле, т. е. «рыхлости» решетки, соответствующее повышению температуры высших гомологов кислот, уменьшает действие тормозящих барьеров. Это предположение подтверждается дополнительными опытами, проведенными с увеличенными навесками кислоты (стеариновой) в растворах более высоких концентраций, чем та, которая отвечает максимуму кривой  $\Delta[\text{H}^+] = f(C)$ .

В опытах, относящихся к кривым рис. 1, были взяты малые навески кислот, соответствующие 0,000125 г-экв. При увеличении навески кислоты скорость выделения  $\text{H}^+$ -ионов, а вместе с тем и ход кривой  $\Delta[\text{H}^+] = f(C)$  сильно изменяется и аномальная кривая с максимумом превращается в нормальную кривую непрерывного возрастания  $\Delta[\text{H}^+]$  с  $C$ . При этом снижается до гораздо меньших значений, чем наименьшие достигнутые с малыми навесками (табл. 2). Это видно из рис. 3 для стеариновой кислоты (в этом случае максимум  $\Delta[\text{H}^+]$  при малой навеске лежит при меньшей концентрации, чем для кислот  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ , и  $C_{16}$ ).

Увеличение навески кислоты означает, что на единицу поверхности сорбента приходится меньшее количество адсорбируемого вещества, тормозящего процесс, т. е. удельное влияние пассиватора снижается. Вследствие большой поверхности сорбента реакция успевает за короткое время протекать только в поверхностных слоях, без проникновения в глубь кристалла. Поэтому «запирающее» действие адсорбированных анионов почти не сказывается.

Проникновение электролита в решетку кислоты начинается, по-видимому, с более поврежденных частей кристалла, с их углов и ребер, где упаковка

Таблица 2

Значения pH для кристаллов стеариновой кислоты в растворах  $\text{CuSO}_4$

Навеска стеар. кислоты, г	C=0,2N		C=0,01N		C=0,002N	
	исх.	через 262 час.*	исх.	через 168 час.*	исх.	через 116 час.
0,0355	4,16	4,01	5,20	3,94	5,53	4,01
0,1775	4,18	3,54	5,20	3,69	5,51	3,85
0,8875	4,18	3,17	5,17	3,55	5,46	3,81

\* Указанное здесь время относится к достижению некоторого практического предела изменений pH.

молекул кислоты менее совершенна и полярные группы более доступны для молекул электролита. По-видимому, гидратация полярных групп молекул кислоты и адсорбция на них электролита ослабляют взаимодействие между противоположно направленными молекулами кислоты в кристалле. Этому особенно способствует повышение температуры или укорочение цепи гомолога. Процесс обмена состоит из ряда стадий; гидратация полярных групп молекул кислоты, ослабление или разрыв связей между противопо-

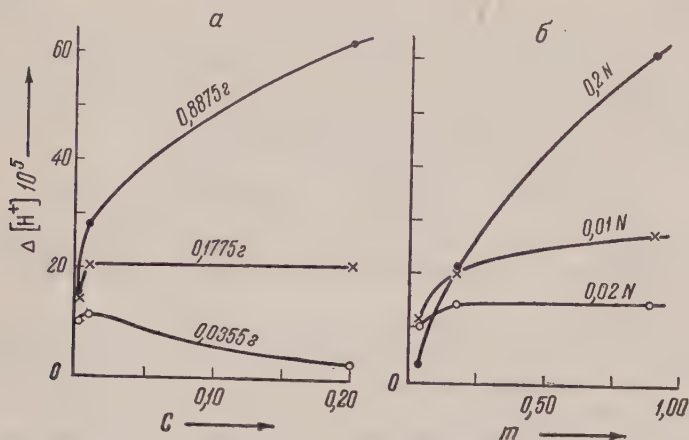


Рис. 3. Зависимость  $\Delta [H^+]$  от  $C$  (а) и от  $m$  (б) для кристаллов стеариновой кислоты в растворах  $CuSO_4$

ложными молекулами кислоты и диссоциация карбоксильной группы с выделением  $H^+$ -иона, замещение последнего катионом металла и образование молекулы металлического мыла, возникновение зародыша кристаллика мыла и его рост. В связи с этим вероятно имеет большое значение соотношение параметров решеток кислоты и мыла, а также радиус катиона.

Молекулярная сорбция может идти на недиссоциированных молекулах и наиболее интенсивна при низких температурах. При полиморфных превращениях кристаллов, молекулы кислоты в них, вероятно, могут из «димеров» на короткое время становиться «мономерами». В момент разрыва и ослабления водородной или дипольной связи между двумя молекулами кислоты они приобретают большую способность к диссоциации и обмену. Поэтому полиморфное превращение ускоряет обменные реакции помимо простого увеличения внутренней поверхности кристалла за счет его перестройки).

Переход сорбции из обменной в молекулярную при повышении концентрации электролита наблюдался на желатине<sup>(2)</sup>, однако при этом не указывалось на то, что молекулярная сорбция может тормозить обменную. За выполнение измерений автор выражает благодарность Л. К. Серебряниковой и В. В. Константиновой.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
24 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Трапезников, ДАН, 47, 277, 349 (1945); А. А. Трапезников, Е. Липец, ЖФХ, 21, 109 (1947); М. Е. Липец, А. А. Трапезников, ЖФХ, 1981 (1949). <sup>2</sup> А. Г. Пасынский, З. Золотарева, ЖФХ, 16, 27 (1942).

М. А. БОКУЧАВА и В. Р. ПОПОВ

# ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ЧАЯ

(Представлено академиком А. И. Опариным 19 III 1957)

В исследованиях нашей лаборатории (<sup>1-3</sup>) было показано участие аминокислот в образовании альдегидов, имеющих важное значение для аромата чая.

В настоящей работе рассматривается вопрос о влиянии термической обработки на азотистые вещества в чайном листе. Для анализа брались образцы чая, полученные с применением термической обработки, а также образцы, переработанные из того же сырья по существующей технологии (контроль). С помощью микрометода (<sup>4</sup>) определялся общий азот, а также растворимый белковый и небелковый азот (табл. 1).

Таблица 1

Влияние термической обработки на содержание азотистых веществ в чайном листе (в % от сухого веса)

№ образца	Обработка	Общий N	Растворимый N				Титер-стерская оценка
			общий	небелковый	белковый	белковый × 6,25	
43	Термическая	5,09	1,85	1,40	0,45	2,81	3,0
44	По принятой технологии	5,05	1,85	1,46	0,39	2,44	2,5

\* По вкусу, настою и аромату (чем выше цифра, тем лучше качество чая).

Как можно видеть из данных табл. 1, по содержанию азотистых веществ опытные и контрольные образцы отличаются между собой лишь незначительно по фракциям растворимого белкового и небелкового азота.

Влияние термической обработки чая на качественный и количественный состав свободных аминокислот осуществлялось с применением метода хроматографии на бумаге. Извлечение аминокислот из анализируемого материала производилось путем экстрагирования мелкоизмельченного чая 80% этиловым спиртом. Для хроматографирования применялась бумага Schleicher-Schüll № 2043в. Экстракт аминокислот наносился на бумагу в виде тонких полос длиной 4 см с расстоянием между ними 2 см. В качестве растворителя применялась смесь *n*-бутанол—уксусная кислота—вода в объемном отношении 4:1:1. Для лучшего разделения аминокислот применялось трехкратное пропускание смеси растворителей через хроматограмму. Хроматограммы опрыскивались 0,2% раствором нингидрина в воднонасыщенном *n*-бутаноле. Идентификация аминокислот осуществлялась с помощью метчиков и обработкой специфическими реактивами.



Как в опытных, так и контрольных образцах были обнаружены следующие аминокислоты: лизин, гистидин и аргинин, серин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, аланин, теанин, валин, фенилаланин, лейцины. Хроматограммы (рис. 1, на вклейке к стр. 1292) свидетельствуют о том, что по качественному составу свободных аминокислот чай, полученный с применением термической обработки, и контрольный заметно не различаются.

Таблица 2

Влияние термической обработки чая на содержание свободных аминокислот (экстинкция метанольного элюата аминокислот после реакции с нингидрином,  $\lambda = 580 \text{ м}\mu$ )

№ образца	Обработка	Лизин	Гистидин + аргинин	Серин	Аспарагиновая кислота	Глутаминовая кислота	Аланин	Теанин	Валин	Фенилаланин	Лейцины
3	Термическая	0,027	0,030	0,062	0,080	0,120	0,100	0,380	0,050	0,040	0,051
4	По принятой технологии	0,027	0,040	0,060	0,080	0,110	0,100	0,385	0,050	0,030	0,040

Для количественного определения свободных аминокислот появившиеся после опрыскивания раствором нингидрина отдельные окрашенные полосы хроматограммы вырезались и элюировались 50% метиловым спиртом. Элюаты колориметрировались в фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-54 при длине волны 580 м $\mu$ .

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что термическая обработка оказывает определенное влияние на превращения свободных аминокислот чая. Более высокое содержание отдельных аминокислот — а именно серина, глутаминовой кислоты, фенилаланина, лейцинов — говорит о том, что в случае термической обработки развитие окислительных процессов не заходит так далеко, как при обычной ферментации. Об этом же свидетельствует сравнение содержания свободных аминокислот недоферментированного чая с чаем, полученным при полной 5—6-часовой ферментации (табл. 3).

Таблица 3

Содержание свободных аминокислот в недоферментированном чае и в чае, прошедшем полную ферментацию (экстинкция метанольного элюата аминокислот после реакции с нингидрином,  $\lambda=580 \text{ м}\mu$ )

№ образца	Продолжительность ферментации, час	Лизин	Гистидин + аргинин	Серин	Аспарагиновая кислота	Глутаминовая кислота	Аланин	Теанин	Валин	Фенилаланин	Лейцины
14	2	0,030	0,050	0,090	0,105	0,130	0,127	0,410	0,070	0,070	0,051
17	5	0,032	0,035	0,082	0,107	0,145	0,134	0,420	0,070	0,060	0,040

Как видно из табл. 3, недоферментированный чай по содержанию свободных аминокислот отличается от чая, прошедшего полную ферментацию: первый содержит больше гистидина и аргинина, серина, фенилаланина, лейцинов. Интересно отметить, что именно эти аминокислоты в результате



окислительного дезаминирования дают приятно пахнущие альдегиды влияющие на аромат чая <sup>(5)</sup>.

Этим, очевидно, и можно объяснить то, что термическая обработка чайного листа дает наибольший эффект при использовании в качестве исходного материала недоферментированного чая.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
18 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Бокучава, В. Попов, ДАН, 99, 145 (1954). <sup>2</sup> М. Бокучава, Н. Скобелева, Биохимия, 22, № 3 (1957). <sup>3</sup> М. Бокучава, Н. Скобелева, ДАН, 112, 896 (1957). <sup>4</sup> А. Белозерский, Н. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1951. <sup>5</sup> М. Бокучава, Биохимические основы производства лао-ча и зеленого кирпичного чая, М., 1955.

А. А. ДЕНИСОВА и А. Л. ЗАЙДЕС

## АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ КОЛЛАГЕНА МОРСКОЙ СВИНКИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 28 III 1957)

Коллаген представляет собой многофазную и многокомпонентную систему, основными составляющими которой являются колластроин и проколлаген (1, 2).

Аминокислотный состав колластроина не изучался, а проколлагена определялся неоднократно (3-5). Однако полный аминокислотный состав фракций проколлагена последовательно отделенных экстрагированием цитратным буфером или уксусной кислотой не определялся. Комьят и Антони приводят данные по содержанию оксипролина в проколлагене, последовательно экстрагированного из кожи лягушки и кролика, причем первые цифры относятся только к третьей вытяжке (6). В. Н. Орехович указывает, что при последовательном экстрагировании проколлагена в первых трех фракциях тирозин не обнаруживается, начиная с четвертой появляется тирозин (3). Эти данные приводят автора к предположению, что в коже наряду с проколлагеном и коллагеном существует ряд промежуточных белковых форм, переходящих от проколлагена к коллагену. Нами во всех фракциях проколлагена морской свинки (начиная с первой) обнаружен тирозин.

Данная работа посвящена исследованию аминокислотного состава колластроина и проколлагена при последовательном выделении этих белков из коллагенового комплекса. Фракционированию подвергался средний слой кожного покрова морской свинки. Разделение коллагенового комплекса на его составляющие производилось путем многократного экстрагирования цитратным буфером pH 4,0. Длительность каждого экстрагирования 48 час. После последней вытяжки проколлагена остаток нагревался при 50° в течение 1,5 час. Полнота отделения колластроина от проколлагена определялась рентгеноструктурным методом (по отсутствию или сильному ослаблению интерференционного кольца, соответствующего расстоянию в 2,9 Å).

В каждой вытяжке проколлаген осаждался 5% раствором соли. В дальнейшем соль отмывалась водой. Содержание проколлагена в цитратных вытяжках падает от фракции к фракции. Поэтому для определения аминокислотного состава — в тех случаях, когда белка было недостаточно, несколько вытяжек объединялось в одну группу, а именно: 1-я и 2-я вытяжки исследовались самостоятельно, 3-я и 4-я смешивались вместе и были в дальнейшем названы III фракцией, 5-я, 6-я и 7-я составили фракцию IV, а 8-я, 9-я, 10-я и 11-я — фракцию V.

Аминокислотный состав определялся количественно методом распределительной хроматографии на бумаге. В основу был взят одномерный нисходящий способ, предложенный Б. Кейлом (7), с некоторым изменением. Для исследований была использована бумага ватман 3 ММ, в качестве растворителя применялась смесь, состоящая из *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 1). Проявителем служил 0,1% раствор нингидрина в водонасыщенном *n*-бутаноле. В данном растворителе серин с гликоколем, глутамин

миновая кислота и треонин имеют близкие значения  $R_f$  и поэтому плохо разделяются (рис. 1а). В связи с этим мы, наряду с бутанолом, применили также в качестве растворителя фенол (температура кипения  $181^\circ$ ), насыщенный буферной смесью рН 12,0. Бумага, на которой развивалась хроматограм



Рис. 1. Хроматограммы в системе  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$  и микрофотограмма; а — гидролизат коллагена морской свинки и модельной смеси метчиков; I — гидролизат коллагена морской свинки, II — модельная смесь метчиков; б — микрофотограмма хроматограммы I; 1 — оксипролин, 2 — лизин, 3 — аргинин, 4 — аспарагиновая кислота, 5 — серин + гликокол, 6 — глутаминовая кислота, 7 — треонин, 8 — аланин, 9 — пролин, 10 — валин, 11 — метеонин, 12 — фенилаланин + лейцин

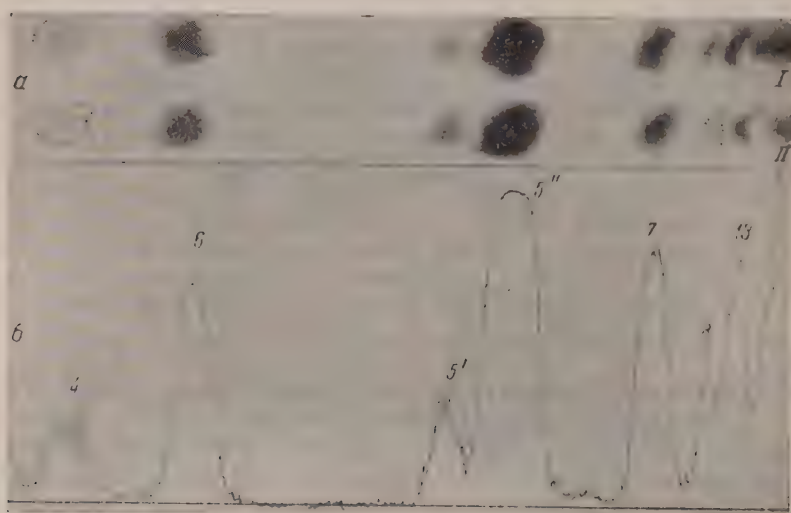


Рис. 2. Хроматограммы в феноле, насыщенном буферной смесью рН 12,0. Обозначения те же, что на рис. 1, кроме того: 5' — серин, 5'' — гликокол, 13 — тирозин

ма, предварительно также пропитывалась тем же составом буферной смеси. В этих условиях вышеуказанные аминокислоты имеют резко различающиеся между собой значения  $R_f$  и поэтому легко разделяются. Остальные аминокислоты имеют близкие значения  $R_f$  и идут сплошной полосой в конце нижнего фронта (рис. 2а) (\*). Для количественного определения на бумагу на-

сосилась капля модельной смеси, составленной из смеси чистых аминокислот, количественное соотношение которых подбиралось таким образом, чтобы они соответствовали их содержанию в исследуемом белке. Развитие хроматограммы гидролизата белка и модельной смеси идеальное одновременно. Проявленная хроматограмма фотографическим путем переносилась на фотопластинку. В отличие от метода Б. Кейла и других методов, использующих тот же принцип, съемка была произведена в проходящем свете. По другим методам она производится в отраженном свете. По нашим данным, в этом случае получаются лучшие результаты, особенно в отношении тех аминокислот, которые входят в состав белка в небольших количествах. Позитив хроматограммы на фотопластинке фотометрировался на саморегистрирующем микрофотометре типа Молля. Определение интенсивности окрашивания пятен проводилось в интегральной форме путем измерения площади пятен на микрофотографии (рис. 1 б и 2 б). Площади измерялись планиметром; в тех же случаях, когда площадь была мала и ошибка планиметрических измерений — велика, она определялась взвешиванием кальки, по площади в точности соответствующей площади пятна. Отношение площадей аминокислот исследуемого белка и модельной смеси указывало на количество данной аминокислоты в белке. Для каждой фракции было получено 7—9 хроматограмм, что дало нам возможность установить точность полученных результатов по способу наименьших квадратов.

Таблица 1

Аминокислота	Коллаген		Коллагеномин		Проколлаген									
					I фракция		II фракция		III фракция		IV фракция		V фракция	
	в вес. %	в % к общ. N	в вес. %	в % к общ. N	в вес. %	в % к общ. N	в вес. %	в % к общ. N	в вес. %	в % к общ. N	в вес. %	в % к общ. N	в вес. %	в % к общ. N
Азот	15,6		15,6		16,5		16,9		15,7		15,4		15,5	
Лизин	25,3 ± 0,3	30,3 ± 0,3	25,9 ± 0,6	30,8 ± 0,7	27,1 ± 0,6	30,8 ± 0,7	27,1 ± 0,6	30,0 ± 0,7	23,0 ± 0,5	27,4 ± 0,5	27,3 ± 0,7	32,8 ± 0,8	21,3 ± 0,7	25,6 ± 0,8
Аланин	8,9 ± 0,5	9,0 ± 0,5	9,0 ± 0,2	9,1 ± 0,2	14,1 ± 0,5	13,5 ± 0,5	10,1 ± 0,4	9,4 ± 0,4	10,7 ± 0,5	10,7 ± 0,5	9,4 ± 0,3	9,5 ± 0,4	9,8 ± 0,3	9,7 ± 0,4
Лейцин + фенилаланин	8,9 ± 0,4		9,9 ± 0,4		8,6 ± 0,4		8,9 ± 0,4		8,2 ± 0,4		8,9 ± 0,3		6,1 ± 0,5	
Валин	3,2 ± 0,3	4,4 ± 0,2	3,2 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,8 ± 0,3	2,0 ± 0,2	2,8 ± 0,3	2,0 ± 0,2	2,6 ± 0,3	2,2 ± 0,3	2,9 ± 0,3	2,2 ± 0,2	2,9 ± 0,3	2,2 ± 0,2
Аспарагиновая	6,5 ± 0,3	7,4 ± 0,2	6,1 ± 0,2	4,1 ± 0,1	6,7 ± 0,3	4,0 ± 0,2	6,2 ± 0,3	3,9 ± 0,2	5,1 ± 0,5	3,4 ± 0,3	6,5 ± 0,3	4,4 ± 0,2	6,4 ± 0,3	4,4 ± 0,2
Глутаминовая	14,8 ± 0,3	17,1 ± 0,2	14,8 ± 0,4	17,2 ± 0,2	16,8 ± 0,5	9,7 ± 0,3	11,9 ± 0,3	6,7 ± 0,2	13,0 ± 0,4	8,4 ± 0,3	11,9 ± 0,6	7,3 ± 0,4	12,5 ± 0,3	7,7 ± 0,2
Аргинин	10,4 ± 0,7	10,2 ± 1,1	9,7 ± 0,3	15,0 ± 0,5	23,0 ± 0,6	23,0 ± 0,6	7,6 ± 0,2	40,8 ± 0,3	10,5 ± 0,4	16,1 ± 0,2	10,0 ± 0,2	15,7 ± 0,3	7,7 ± 0,1	11,6 ± 0,2
Лизин	5,1 ± 0,2	2,2 ± 0,4	3,6 ± 0,2	2,5 ± 0,3	4,3 ± 0,2	4,9 ± 0,2	3,2 ± 0,1	3,5 ± 0,2	4,1 ± 0,2	5,0 ± 0,2	3,2 ± 0,1	4,0 ± 0,2	3,9 ± 0,1	6,1 ± 0,2
Серин	3,4 ± 0,2	2,9 ± 0,1	3,4 ± 0,2	2,9 ± 0,1	4,2 ± 0,2	3,4 ± 0,2	3,1 ± 0,2	2,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2	3,0 ± 0,2	3,9 ± 0,1	4,1 ± 0,2
Пролин	2,5 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,3 ± 0,2	1,8 ± 0,2	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	3,0 ± 0,2	2,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1
Метионин	0,8 ± 0,05	0,5 ± 0,03	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,08	0,5 ± 0,07	0,3 ± 0,04	0,5 ± 0,07	0,3 ± 0,04	0,8 ± 0,06	0,3 ± 0,04	0,6 ± 0,08	0,4 ± 0,05	0,4 ± 0,06	0,2 ± 0,03
Гидролизин	1,0 ± 0,05	0,5 ± 0,02	1,0 ± 0,05	0,5 ± 0,02	0,8 ± 0,04	0,4 ± 0,02	0,8 ± 0,04	0,4 ± 0,02	0,8 ± 0,04	0,4 ± 0,02	0,9 ± 0,04	0,4 ± 0,02	0,8 ± 0,04	0,4 ± 0,02
Пролин	13,2 ± 0,4	11,9 ± 0,3	15,5 ± 0,5	12,0 ± 0,4	18,2 ± 0,6	13,4 ± 0,4	14,8 ± 0,5	10,7 ± 0,3	14,2 ± 0,3	10,9 ± 0,2	15,3 ± 0,2	12,3 ± 0,2	15,9 ± 0,9	12,3 ± 0,7
Итого	13,45	9,1	15,8	8,2	10,1	6,8	12,9 ± 0,4	8,4	16,5	11,1	14,9	10,1	42,4	8,5



Гистидин нами не определялся.

Для опытов гидролиз белка проводился с 6 N HCl в запаянных ампулах в течение 6 час. при  $125 \pm 1^\circ$ .

Для одного определения на бумагу наносили 0,0472 мг гидролизованного белка.

Результаты опытов показали (табл. 1), что качественный состав отдельных фракций одинаков, однако количественно они различаются друг от друга. Совершенно неожиданным для нас явился тот факт, что аминокислотный состав проколлагена меняется от фракции к фракции, причем эти изменения идут не постепенно, а часто проходят через минимум или максимум. Так, например, в случае пролина минимальное количество его содержится во II фракции (или III, если содержание его относится к сухому остатку), затем начинается постепенный рост. В случае оксипролина мы имеем обратное явление: максимальное содержание в III фракции, причем количество оксипролина в этой фракции значительно больше, чем в исходном коллагене (11,1% по сравнению с 9,1 для коллагена в процентах к общему азоту).

То же самое имеет место и в случае аспарагиновой кислоты. Неодинаковое количество аминокислот в отдельных фракциях проколлагена лишает нас возможности сопоставления аминокислотного состава проколлагена с колластромином. Так как в коллагеновом комплексе около 80% приходится на колластролин, то сопоставление содержания аминокислот в колластролине и коллагене является малохарактерным. Однако и в этом случае мы обнаружили в колластролине меньше оксипролина и лизина и больше лейцина и фенилаланина, чем в коллагене. Весьма интересно наблюдение согласно которому для некоторых аминокислот при переходе от последней фракции проколлагена к колластролину наблюдается скачок в содержании данной аминокислоты. Например, в случае аргинина происходит падение содержания от III к V фракции (16,2% в III, 15,7% в IV и 11,6% в V фракции), в колластролине же содержание этой аминокислоты вновь возрастает (15,0%). Этот факт с нашей точки зрения может служить в некоторой степени подтверждением многофазности коллагена, обнаруженной нами ранее физическими и гистохимическими методами (<sup>1</sup>).

Различия в аминокислотном составе для разных фракций проколлагена могут быть вызваны различными причинами. Неисследованность состава отдельных фракций в отношении содержания в них мукопротеидов, полисахаридов и др. делает затруднительным обсуждение этих результатов и требует дополнительной экспериментальной расшифровки. Такого рода работа проводится на разных материалах (крысиная кожа и др.).

Электронномикроскопическая структура отдельных фракций, последовательно отделенных цитратным буфером, также неодинакова. В первых двух-трех фракциях при осаждении проколлагена образуются полосатые фибриллы (рис. 3а на вклейке к стр. 1301), в последующих фракциях наблюдается много неструктурированного материала (рис. 3б). Таким образом, отдельные фракции проколлагена отличаются между собой не только по аминокислотному составу, но и по структуре, определяемой электронным микроскопом.

Центральный научно-исследовательский институт  
кожевенно-обувной промышленности

Поступило  
9 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Тустановский, А. Л. Зайдес, Г. В. Орловская, А. Н. Михайлов, ДАН, 97, 121 (1954). <sup>2</sup> А. Л. Зайдес, Биофизика, 1, в. 3 (1955). <sup>3</sup> В. Н. Орехович, Прокollагены, их химический состав, свойства и биологическая роль, М., 1952. <sup>4</sup> М. П. Черников, ДАН, 67, №2 (1949). <sup>5</sup> G. Z. Brown, F. Kelly, M. Watson, в кн. I. T. Randall, Nature and Structure of Collagen, 1950, p. 117. <sup>6</sup> I. Komjati, F. Antony, Acta physiol. Acad. Sci., Hungar., 9, 329 (1955). <sup>7</sup> Б. Кейль, Сборн. Чехословацк. хим. работ, Химия, № 5, 19, 1066 (1954). <sup>8</sup> F. G. H. scher, H. Dörfel, Biochem. Zs., 324, 544 (1953). <sup>9</sup> R. E. Neumaier, M. A. Logan, J. Biol. Chem., 184, 299 (1950).

В. С. ВОРОПИНОВ

## ПЕРВЫЕ НАХОДКИ ФАУНЫ В ВЕРХОЛЕНСКОЙ СВИТЕ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 3 II 1957)

До 1954 г. пестроцветная серия условного верхнего кембрия, широко распространенная на юге Сибирской платформы, считалась фаунистически не охарактеризованной. Это мнение основывалось на том, что мощные толщи красноцветов обычно совершенно лишены органических остатков.

За пределами Иркутского амфитеатра в известняках, реже песчаниках и глинах верхнего кембрия ранее была собрана скудная фауна *Lingula*, *Obolus*, колпачковых гастропод и водоросли <sup>(3)</sup>. Вместе с тем на Ангаре с. Богучаны, в самых верхах верхнего кембрия, под слоями ордовика ангареллами А. Г. Вологдин и К. Б. Кордэ <sup>(4)</sup> выявили большое разнообразие мелкоколонковых строматолитов с прекрасно выраженной микрогруктурой. Вместе с сине-зелеными водорослями были обнаружены мшанки и древнейшие представители головоногих из группы миксохоанитов. Наконец, на левом берегу Подкаменной Тунгуски, в 3 км выше рч. Буарет-ы, между факториями Байкит и Полигус, геолог М. А. Цахновский в 1953 г. нашел в темно-сером битуминозном известняке кранидии и хвост трилобитов нового рода, весьма близкого к верхнекембрийскому *Srepicephalus* Owen (определение Н. В. Покровской, 1952).

Разрез отложений пестроцветной серии и контактирующих с нею толщ в пределах Лено-Ангара-Окинского междуречья характеризуется следующими осадками.

### Ордовик. Устькутская свита ( $O_1$ )

Светлые известковые и доломитовые кварцевые песчаники, иногда корослоистые, оолитовые доломитовые известняки, водорослевые, с брюхоногими и плеченогими моллюсками. На Лене, в нижней части разреза, винцовоносные водорослевые доломито-известняки. Мощность 200—300 м

### Верхний кембрий. Верхоленская свита ( $См_3$ )

Верхняя песчано-мергельная известковая подвита ( $См_3^1$ ). Кардинский горизонт. На Оке и Ангаре в верхней трети горизонта переслаивающиеся серые и зеленовато-серые, реже красновато-бурые мелкозернистые песчаники и мергели с тонкими прослойками известковистых песчаников и резким запахом битума; в средней части коричнево-красные алевролиты и мелкозернистые тонкослоистые песчаники; в нижней части красновато-бурые и зеленовато-серые известковистые песчаники и темно-коричневые мергели. На Лене медистые известковые песчаники, песчаные оолитовые известняки, внутриформационные конгломераты и светлые мергели. . . . . Мощность 30—180 м

Средняя, преимущественно песчаниковая подвита ( $См_3^2$ ). Рютинский горизонт ( $См_3^{2a}$ ). Красноцветные средне- и мелкозернистые, косо- и диагональнослоистые полимиктовые

песчаники с известковым цементом, тонкими прослойками гипса и шоколадно-коричневых мергелей. В окинском разрезе редкие линзы известкового грубозернистого песчаника с галькой кремней и гранита и мелкими обломками кварц-серицит-хлоритовых сланцев и эффузивов. Обильны прослойки внутриформационных конгломератов с мелкой плоской галькой мергелей. Характерны трещины усыхания, перекрестная рябь, следы трещинения ила. . . . . Мощность 90—130

Михайловский горизонт ( $Cm_3^{2b}$ ). Тонкопереслоенные красно-коричневые и зеленовато-серые тонкозернистые известковые песчаники и мергели, с редкими небольшими трещинами усыхания и прослойками внутриформационных конгломератов. . . . . Мощность 70—180

Устьалькинский горизонт ( $Cm_3^{2a}$ ). Обычно косослоистые толстоплитчатые буровато-красные и буровато-розовые полимиктовые песчаники с известковым цементом, приобретающие при выветривании скорлуповатую отдельность. Тонкие прослойки мергелей, аргиллитов и внутриформационных конгломератов. Типичны широкие (8—25 см) трещины усыхания. . . . . Мощность 30—70

Нижняя гипсово-мергельная подсвита ( $Cm_3^{1a}$ ). Гипсоносный горизонт ( $Cm_3^{1a}$ ). Красные и зеленовато-серые мергели, мергелистые аргиллиты, глины и известковые песчаники с линзами, прослоями и пластами гипса, отсутствующими в разрезе на Лене. . . . . Мощность 100—200

### Средний кембрий ( $Cm_2$ )

Пестроцветный горизонт ( $Cm_2^{1-2?}$ ). Пепельно-серые, светло-зеленые, вишнево-лиловые и фиолетовые мергели, глины и мергелистые аргиллиты; серые, зеленовато- и желтовато-серые известковистые песчаники и глинистые доломиты с линзами гипса и пиритом. В подошве местами включения доломита и кремней. . . . . Мощность 0—50

Фауна, найденная в верхоленской свите, характеризуется сравнительно разнообразными группами. В 1955 г. во время лодочного маршрута с Качуга до порта Осетрово мною были найдены выветрелые отпечатки членистоногих в устьалькинском (?) горизонте. Местонахождение расположено в 20 км ниже Качуга, в 3—4 км выше дер. Шишкиной, в правобережном обрыве, у мельницы. В буровато-сером тонкозернистом известковом песчанике на поверхности напластования найдено скопление членистоногих в виде выветрелых внутренних отпечатков (образец взят в осыпи). По мнению Н. И. Новожилова они принадлежат к меростомоподобным формам, сходным с родом *Yohoia* Walcott (семейство *Yohoiidae* Henriksen, отряд *Opabinida* Stormer) из бургесских глинистых сланцев (формация стюфен среднего кембрия) в Британской Колумбии (<sup>6</sup>). Ленские меростомоподобные (рис. 1) веретенообразной формы; сегменты абдомена (в количестве 8—10) закрыты с боковых сторон породой. Тельсон, по всей вероятности, клиновидный, голова весьма неопределенного очертания. Особи отличаются между собой величиной: вероятно это особи различных стадий развития, погибшие одновременно при высыхании водоема.

В том же году на Ангаре А. Л. Калиновский и другие геологи трест Востсибнефтегеология нашли в михайловском горизонте меростомоподобных хорошей сохранности. На плите светлого зеленовато-серого тонкозернистого известкового песчаника, площадью 1 м<sup>2</sup>, находится до 200 экземпляров одного вида меростомоподобных. Наиболее крупные из них достигают 10 см длины, мелкие 1—2 см. Головные щиты с короткими (2—3 мм) щечным отростками. На многих экземплярах хорошо различается острый длинный (2,0—2,5 см) тельсон. По всей вероятности, к этим же меростомоподобным принадлежит один выветрелый отпечаток, найденный в 1954 г. О. Сеяловым в небольшом обнажении буровато-красных косослоистых грубозернистых



К статье М. А. Бокучава  
и В. Р. Попова, к стр. 1284

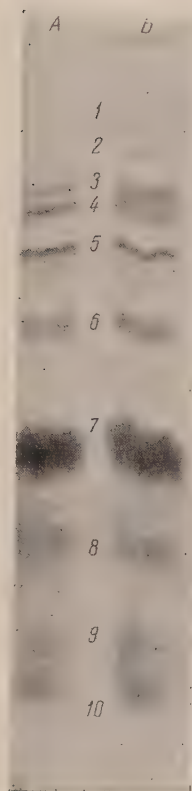


Рис. 1. Влияние термической обработки на состав свободных аминокислот чая. А — контроль, Б — термическая обработка; 1 — лизин; 2 — аргинин и гистидин; 3 — серин; 4 — аспарагиновая кислота; 5 — глутаминовая кислота; 6 — аланин; 7 — теанин; 8 — валин; 9 — фенилаланин; 10 — лейцины



Рис. 1. Меростомоподобные, сходные с родом *Yohoia* Walcott, из средней подсвиты верхоленской свиты близ д. Шишкиной на Лене. 1:2





песчаников рютинского горизонта, в 3,5 км юго-западнее д. Новой Уды (рис. 2). На отпечатке различаются пять туловищных сегментов и головной щит с заднебоковыми отростками, один из которых обломан. Длина отпечатка 4 см. Н. И. Новожилов высказывал предположение о принадлежности отпечатка к эвриптеридам.

В кардинском горизонте, в 40 м ниже контакта с ордовиком, геологами Востсибнефтегеология в 1955 г. были найдены трилобиты.

Кроме членистоногих в верхоленской свите в настоящее время известны илоеды, найденные автором в мергелях и песчаниках гипсоносного, усть-галькинского, михайловского и кардинского горизонтов; водоросли из гипсоносного и кардинского горизонтов и проблематичные образования из низов нижней подсвиты, подобные описанным у Шрока<sup>(5)</sup> верхнекембрийским *Climactichnites Nilsoni* (Logan).

В 1954—55 гг. Б. В. Тимофеев и В. А. Аверьянов изучали споры из кембрийских и докембрийских отложений Восточной Сибири, Дальнего Востока и Северного Китая. Из верхоленской свиты на споро-пыльцевой анализ было отобрано 40 проб. В 17 из них были найдены споры 13 видов. В некоторых образцах насчитывалось по 50—60 спор<sup>(4)</sup>.

Подводя итог нашим знаниям об Иркутском амфитеатре и смежных с ним районах в эпоху верхнего кембрия, можно заключить, что в то время здесь существовали довольно многообразные представители фауны и флоры; трилобиты, меростомоподобные, илоеды, водоросли и споровые (определения Н. В. Покровской, Н. И. Новожилова, А. Г. Вологодина, В. П. Маслова и Б. В. Трофимова).

По первым, к тому же еще не изученным палеонтологическим находкам расчленение пестроцветной серии условного верхнего кембрия Иркутского амфитеатра пока не представляется возможным. Необходимы новые поиски и тщательные сборы палеонтологического материала и детальное их изучение. Пока же можно предполагать, что низы верхоленской свиты являются не верхне-, а среднекембрийскими. Насколько это вероятно, покажут будущие исследования.

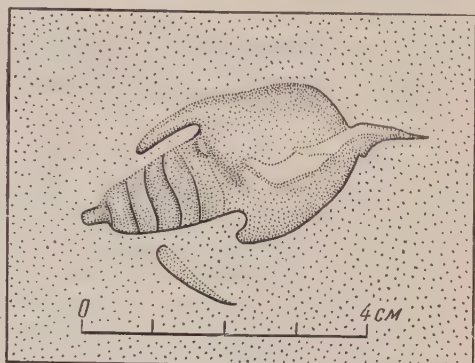


Рис. 2. Меростомоподобное из рютинского горизонта близ д. Новой Уды на р. Ангаре. Рисунок с выветрелого отпечатка

Институт геологии  
Восточно-Сибирского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
2 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Вологдин, Природа, № 9 (1955). <sup>2</sup> А. И. Левенко, И. В. Лу-  
чицкий, М. С. Нагибина, Очерки по геол. Сибири, 14 (1950). <sup>3</sup> Н. М. Стра-  
хов, Основы исторической геологии, ч. 1, 1948. <sup>4</sup> Б. В. Тимофеев, ДАН, 105,  
№ 3 (1955). <sup>5</sup> Р. Шрок, Последовательность в свитах осадочных пород, ИЛ, 1950.  
<sup>6</sup> C. D. Walcott, Smiths. Miscell. Collect., 57, № 6, 148 (1912).

Г. В. КАРПОВА

## О ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ АРАУКАРИТОВОЙ СВИТЫ ДОНБАССА И ИХ ЗНАЧЕНИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЦИЙ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 II 1957)

Араукаритовая свита Донецкого бассейна представляет собой погребенный горизонт между каменноугольными и пермскими отложениями. Наиболее распространенностью среди отложений араукаритовой свиты пользуются обломочные породы, причем более половины последних составляют тонкозернистые песчаники и алевролиты (3).

Глинистые породы высокой степени отмученности встречаются редко, однако вещественный состав аргиллитов (пород, содержащих более 50 % частиц  $< 0,005$  мм аналогичен составу соответствующих фракций алевролитов и песчаников. Поэтому наряду с изучением вещественного состава глинистых пород исследовалось глинистое вещество цемента алевролитов, песчаников и гравелитов, а также глинистые примеси карбонатных и углистых пород. Изучение глинистых минералов проводилось для фракций  $< 0,001$  мм комплексно с использованием гранулометрического и кристаллооптического методов, метода окрашивания, а также химического, термического, рентгенографического и электроноскопического методов.

Исследование частиц больших размерностей проводилось обычным путем в шлифах и в иммерсионных препаратах.

Среди глинистых минералов араукаритовой свиты установлено присутствие гидрослюд, минералов группы бейделлит-монтмориллонита и каолинита. Глинистые породы араукаритовой свиты, как правило, полиминеральны, однако глинистые минералы образуют определенные парагенетические ассоциации с преобладанием того или другого минерала, что позволяет уточнить выделение генетических типов пород и характеристику фаций (5, 6). Глинистые минералы, несомненно, отражают обстановку седиментации или, скорее, диагенеза осадка, однако состав глинистых минералов определяется также характером и интенсивностью выветривания на территории питающей провинции, длительностью переноса, а также последующими процессами изменения породы (процессами эпигенеза).

Самыми распространенными глинистыми минералами араукаритовой свиты являются гидрослюды. Они встречаются в цементе песчаников, составляют большую часть цемента алевролитов и основную массу большинства аргиллитов. Гидрослюды близки к гидрослюдистым минералам биотитового типа (1), что легко увязывается с большим количеством железистых слюд в осадках араукаритовой свиты.

В коллоидных фракциях наблюдается частая бейделлитизация гидрослюды наряду с примесью бейделлита. Обычными спутниками гидрослюды, кроме бейделлита, являются кальцит, глауконит, хлорит, реже доломит и анкерит. Минералы гидроокислов железа, однако все эти примеси (кроме последних) тяготеют уже к фракциям  $> 0,001$  мм.

Глинистые (и алевролитовые) породы с преобладанием гидрослюды обладают несовершенной сортировкой, могут содержать растительный детрит в различных количествах, фауну остракод и пресноводных пелеципод, несущую

слоистость ряби мелководья, горизонтально-волнистую слоистость или комковатость; характеризуются зеленовато-серой, а иногда и красной окраской. Генетические признаки позволяют отнести эти породы к литогенетическим типам, характеризующим лагунные и прибрежно-морские фации. Аналогичную фациальную принадлежность имеют песчаные породы с глинистым цементом гидрослюдистого состава, а также углистые аргиллиты и алевролиты.

По всей вероятности, основная масса гидрослюдистых минеральных частиц в породах араукаритовой свиты чисто механического происхождения. Дальнейшее превращение с гидрослюдами приводило к появлению в осадке бейделлита при диагенетических процессах, подобно процессу бейделлитизации гидрослюд в условиях раннего диагенеза в морских и лагунных условиях, установленном М. Ф. Викуловой <sup>(2)</sup> и М. А. Ратеевым <sup>(7)</sup>. Вероятно, какая-то часть гидрослюд обязана своим возникновением процессам эпигенеза <sup>(4)</sup>.

Минералы группы бейделлит-монтмориллонита слагают маломощные отсортированные прослои глинистых пород среди алевроитовых и карбонатных отложений. Обычными спутниками бейделлит-монтмориллонита в коллоидной фракции являются бейделлитизированные гидрослюды, во фракциях больших размерностей — хлорит, глауконит, кальцит, доломит.

Глинистые породы с преобладанием бейделлит-монтмориллонита в коллоидной фракции характеризуются тонкой горизонтальной слоистостью, содержат карбонатные конкреции, фауну брахиопод. Бейделлит-монтмориллонитовые глинистые минералы слагают также основную массу нерастворимого остатка известняков, а иногда и тонкоотмученные пестроокрашенные породы. Генетически все эти породы следует относить к собственно-морским, прибрежно-морским, реже лагунным отложениям, т. е. они тяготеют к более глубоководным условиям седиментации, нежели предыдущая группа. Преобладание бейделлит-монтмориллонита, вероятно, связано с последовательными превращениями гидрослюдистых частиц при диагенезе в илах араукаритового моря и наиболее глубоководной части лагун. Однако процессы позднего диагенеза (эпигенеза) могли также наложить свой отпечаток на минеральный состав пород и способствовать сходству глинистых минералов в лагунных, прибрежно-морских и морских отложениях.

Каолинит встречается в араукаритовой свите в виде агрегатов чешуйчатого строения в цементе песчаников и алевролитов. Происхождение подобного каолинита эпигенетическое — каолинит образуется при выветривании полевых шпатов и слюд. Каолинит встречается также в коллоидных фракциях обломков пород (аргиллитов и алевролитов), заключенных в грубо- и крупнозернистых песчаниках континентального, а иногда и дельтового типа.

В небольших количествах каолинит встречается в коллоидной фракции самых континентальных и дельтовых песчано-алевровитовых осадков.

Песчаники и гравелиты с обломками глинистых пород каолинитового состава залегают с размывом на нижележащих отложениях, несут косую однонаправленную слоистость, переходящую в верхах пачек в перекрестную слоистость, обладают ритмической сортировкой, содержат крупные обуглившиеся или окремнелые древесные растительные остатки, линзовидные углистые включения. Подобные отложения характеризуют фацию русла. Верхи континентальных пачек сложены мелкозернистыми песчаниками или алевролитами скрыто- или горизонтальнослоистыми, незначительной мощности, которые образовались уже в условиях поймы.

Основная масса коллоидной фракции пойменных аргиллитов и алевролитов, а также обломков глинисто-алевролитовых пород в русловых песчаниках, сложена каолинитом с примесью гидрослюд. Каолинит обломков глинисто-алевровитовых пород является образованием прежних веков (продуктивного времени). Частично каолинит мог возникнуть благодаря изменению гидрослюд и полевых шпатов в континентальных условиях седиментации и в араукаритовое время.



Таким образом, глинистые минералы араукаритовой свиты несомненно могут быть использованы для характеристики фаций, однако только при учете их парагенетических связей друг с другом и с остальными минералами.

Преобладание в коллоидной фракции глинистых пород араукаритовой свиты гидрослюд, довольно пестрая гранулометрическая характеристика собственно глинистых пород<sup>(3)</sup> свидетельствуют о близости источника сноса, о быстрой захоронения материала и отсутствии интенсивного химического выветривания на суше. Характер глинистых пород, а также данные по другим типам осадков свидетельствуют о преобладании бассейнового (главным образом лагунного) типа седиментации в араукаритовое время, о незначительном развитии континентальных условий осадкообразования и о постепенной аридизации климата в конце карбона.

Харьковский горный институт

Поступило  
22 V 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Гинзбург, Сборн. Вопросы петрографии и минералогии, Изд. АН СССР, 2, 1953. <sup>2</sup> М. Ф. Видулова, Электроноскопическое исследование глин, М., 1955. <sup>3</sup> Г. В. Карпова, Литология и палеогеография араукаритовой свиты Западной части Донецкого бассейна, Харьков, 1955 (автореферат кандидатской диссертации). <sup>4</sup> Н. В. Логвиненко, ДАН, 106, № 5 (1956). <sup>5</sup> Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова, ДАН, 94, № 1 (1954). <sup>6</sup> Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова, Зап. геол. факультета Харьк. гос. ун-та, 11 (1955). <sup>7</sup> М. А. Ратеев, Сборн. Образование осадков в современных водоемах, ч. 2, гл. 8, Изд. АН СССР, 1954.

Н. А. КРАСИЛЬНИКОВА

## О НАХОДКЕ ФОСФОРИТОВ В ДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ НА р. КУРЕЙКЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 II 1957)

Девонская система довольно бедна фосфоритами. На территории Советского Союза в настоящее время фосфориты в девонских отложениях известны в Забайкалье и в Закавказье. В Забайкалье они залегают, согласно данным А. А. Четыркиной, в виде желваков в карбонатных породах среднего и верхнего девона. Зернистые фосфориты в мощной толще карбонатных и глинистых пород изучались в Армении П. Л. Безруковым и Г. И. Бушинским<sup>(1)</sup>. Зарубежные фосфориты девонского возраста также немногочисленны<sup>(4)</sup>. На территории Европы они известны по северному и южному склонам Пиренеев. Фосфоритные желваки залегают в темных глинистых сланцах верхнедевонского возраста. Небольшие месторождения фосфоритов, связанные с эффузивноосадочной толщей, имеются в районе Лимбурга в Германии. Относительно крупные залежи фосфоритов находятся в штате Тенесси в США.

Осенью 1954 г. при геологическом маршруте по р. Курейке нами были обнаружены в отложениях девонского возраста желваковые фосфориты, ранее здесь неизвестные.

Первая стратиграфическая схема развитых здесь отложений была дана С. В. Обручевым<sup>(3)</sup>. Им было выделено широкое поле фаунистически охарактеризованных ниже- и верхнесилурийских пород, которые вверх по течению реки перекрываются красноцветной толщей силура — девона.

В 1938—1939 гг. геологические исследования по правобережью Енисея, в том числе по р. Курейке, проводились Ф. Г. Марковым<sup>(2)</sup>. Им составлен подробный стратиграфический разрез. В послевоенные годы детальные геолого-поисковые работы проводились Д. К. Загебартом, В. В. Меннером, А. Ф. Абушиком, О. И. Никифоровой и др.

В нижней части течения (60—97 км от устья) р. Курейка прорезает антиклинальную структуру северо-западного простирания. На северо-восточном, более пологом крыле антиклинали ордовикские отложения перекрываются отложениями силура и затем девона и карбона. На крутом юго-западном крыле складки также развиты отложения ордовика и силура. Но более молодые образования скрыты здесь под мощным чехлом четвертичных рыхлых осадков.

Отложения девонского возраста, согласно залегающие на известняках силура, обнажаются по реке выше ущелья «нижние щеки». В нижней части они слагаются известняками, которые затем быстро сменяются красноцветными глинистыми породами, содержащими фауну рыб. В этих красноцветных сланцеватых глинах содержатся мелкие, до 5 см в диаметре, темно-серые известковые конкреции.

Описываемые отложения прорываются мощной интрузией траппов, прорезая которые река образовала ущелье — так называемые «верхние щеки». Выше этого ущелья на правом берегу р. Курейки против острова

имеется большое обнажение красноцветных отложений, имеющих средний девонский возраст и содержащих в отдельных прослоях фосфориты.

Снизу вверх здесь обнажаются:

1. Выше трапповой интрузии залегают красно-бурые и зелено-серые слоистые аргиллиты . . . . . Видимая мощность 55—60 м

2. Зелено-серые, а внизу — буро-красные, сланцеватые аргиллиты с прослоями фосфоритных конгломератов . . . . .

. . . . . Мощность от 0,10—0,15 м до 0,40 м

Прослой конгломератов содержат 2—5%  $P_2O_5$ , а в конкрециях фосфоритов содержание  $P_2O_5$  составляет 15—16%. В верхней части пачки залегает прослой зелено-серого мелкозернистого песчаника с мелкими фосфатными зернами и обломками фосфатных раковин беззамковых брахиопод . . . . . Мощность 4—5 м

3. Плохообнаженные буро-красные аргиллиты . . . . . Мощность 10 м

4. Буро-красные и зелено-серые сланцеватые аргиллиты с несколькими маломощными (0,05—0,015 м) прослоями фосфоритного конгломерата, содержащего темные, с синеватой побежалостью конкреции фосфорита, в которых имеется 10—12%  $P_2O_5$ .

В верхней части описываемой пачки прослой конгломерата имеет мощность 0,40 м, а среднее содержание в нем  $P_2O_5$  составляет 9,3% . . . . . Мощность пачки 5,5 м

5. Буро-красные аргиллиты . . . . . Мощность 6,0 м

6. Зелено-серые и желто-серые сланцеватые аргиллиты с рассеянными обломками темных фосфатных раковин лингулид, с конкрециями фосфоритов сгруппированными в двух прослоях фосфоритного конгломерата мощностью 0,05—0,10 м . . . . . Мощность пачки 2 м

7. Выше залегает зелено-серая и буро-красная толща аргиллитов в отдельных прослоях которых сохранились скелеты рыб. Характерно наличие тонких прослоев и конкреций серого известняка. Видимая мощность около 150 м. Эта толща перекрывается пластовой залежью траппа.

Описанная толща пород, залегающая между двумя трапповыми пластами интрузиями, имеет общий наклон слоев по азимуту 10—20° С.-З. на 10—15°. Ряд сбросов небольшой амплитуды, хорошо прослеживающихся в обнажении, нарушает сплошность слоев. Девонский возраст этих отложений определяется на основании фаунистических остатков (2).

Фосфориты, содержащиеся в разрезе девона на р. Курейке, относятся к желваковому типу. Они представляют собой овальные и округлые конкреции, размером 1—5 см в диаметре, с характерной черно-синей побежалостью на поверхности.

На расколе конкреции серого и буро-серого цвета, сильно ожелезненные. Микроскопическое их изучение показало, что фосфат в этих конкрециях составляет микрозерна и обломки раковин лингулид. Фосфат изотропен, сильно пигментирован бурыми гидроокислами железа. Цементом конкреций является темно-бурая, непросвечивающая масса, сложенная в основном гидроокислами железа, но в некоторых прослоях содержатся фосфоритные конкреции с кальцитовым цементом.

Обломочный материал фосфоритных конкреций составляет 11—40% и представлен кварцем и кремнями.

Химические анализы фосфоритных конкреций и конгломератов показали следующие результаты, помещенные в табл. 1.

По составу и оптическим свойствам фосфат этих конкреций относится к группе апатита, но для формулы фторапатита в приведенных анализах имеется значительный недостаток фтора.

Приведенные данные свидетельствуют о невысоком качестве фосфоритов в большом количестве в их составе вредных примесей в виде окислов железа и алюминия. Малая мощность, невысокое качество фосфоритов и удаленность района от экономически развитых центров Красноярского края обуславливают малую практическую значимость этих фосфоритов.

Однако первые находки фосфоритов в девонских отложениях Сибирской платформы должны обратить внимание геологов на эти отложения в отношении поисков новых фосфоритных месторождений в других районах. Эта находка фосфоритов интересна также и тем, что обычно красноцветные породы считаются малоперспективными для поисков фосфоритов. Описанные

Таблица 1

Химический состав фосфоритов девона с р. Курейки

Характеристика породы	Содержание, %								№ пачки разреза
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	F	нераств. остаток	
конкреция фосфорита	3,62	20,85	4,77	8,59	15,95	22,29	0,89	11,10	2
конгломерат с фосфорит- ными конкрециями	4,79	15,25	не опред.	1,09	2,03	—	—	64,52	2
конкреция фосфорита	3,82	11,38	9,84	13,41	12,19	24,41	0,70	14,24	4
конкреция фосфорита	4,50	14,25	1,33	5,98	10,36	—	—	35,35	4
конгломерат с фосфорит- ными конкрециями	2,54	6,56	7,97	12,07	1,02	—	—	55,04	4
конкреция фосфорита	5,76	14,92	не опред.	3,31	6,60	19,45	0,66	46,50	6

Фосфориты свидетельствуют о возможном фосфатообразовании во время седиментации красноцветных глинистых осадков в условиях морского бассейна нормальной солености.

Государственный научно-исследовательский  
институт горно-химического сырья

Поступило  
13 VI 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. И. Бушинский, ДАН, 26, № 3 (1940). <sup>2</sup> Ф. Г. Марков, Тр. Главн. геол. тр. Сев. Мор. пути, в. 17 (1945). <sup>3</sup> С. В. Обручев, Тр. ВГО, 1, в. 168 (1932).  
Е. В. Орлова, Минер. ресурсы зарубежн. стран, в. 19 (1951).



Г. И. НЕМКОВ и К. Л. ХЛОПОНИН

## НАХОДКА ПАЛЕОЦЕНОВЫХ НУММУЛИТОВ В ВОСТОЧНЫХ КАРПАТАХ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 25 I 1957)

В 1884 г. Е. Дуниковский <sup>(5)</sup> сообщил о находке нуммулитов в окрестностях с. Доры на р. Пруте (Станиславская область) в так называемых иноцерамовых слоях, относимых к верхнему мелу (стрыйская серия по схеме О. С. Вялова) <sup>(1)</sup>.

В 1901 г. В. Шайноха <sup>(8)</sup> сообщил о новой находке нуммулита хорошей сохранности из иноцерамовых слоев окрестностей с. Доры.

Вышеупомянутые формы не были точно определены, поэтому Р. Зубер <sup>(10, 11)</sup> подверг сомнению эти находки, считая, что Е. Дуниковский обнаружил нуммулиты не в коренном залегании, а В. Шайноха имел дело не с нуммулитом, а орбитолой.

Летом 1953 г. Я. О. Кульчицкий нашел один экземпляр нуммулита в с. Яремче на р. Прут в 3 км южнее с. Доры, в песчаниках, залегающих выше стрыйской серии, в основании так называемых плитовых слоев по мнению геологов <sup>(9)</sup> — подъяменском пестроцветном горизонте по схеме О. С. Вялова <sup>(1)</sup>. К сожалению этот нуммулит был утерян, и точное видовое название его не было установлено.

Летом 1955 г. К. Л. Хлопонин и Г. С. Пантелеев в результате тщательных поисков в пункте, указанном Я. О. Кульчицким в с. Яремче, нашли три экземпляра нуммулитов, принадлежащих к виду *Nummulites solitarius de la Harpe*.

В с. Яремче наблюдается прекрасный разрез отложений стрыйской серии. Последняя представлена мощной флишевой толщей: ритмично чередующиеся темно-серые песчаники и аргиллиты, смятые в килевидные складки.

Выше стрыйской серии здесь залегают плитовые слои мощностью около 40 м, представленные песчаниками и аргиллитами. Нижняя граница этих слоев отчетливо прослеживается в разрезе по прослою красных аргиллитов.

Наряду с красными аргиллитами в основании плитовых слоев залегают несколько прослоев песчаников, нижняя часть которых представляет собой гравелит. В гравелите встречаются многочисленные неопределимые обломки ископаемой фауны, отчетливо видимые на выветрелой поверхности.

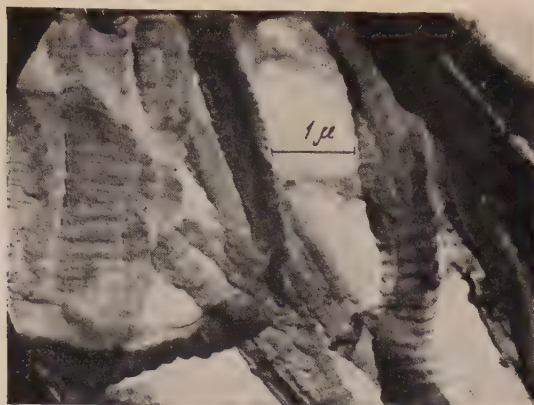
Именно в этих гравелитах и найдены указанные нуммулиты (в 700 м ниже по течению от железнодорожного моста через р. Прут). Стратиграфическое положение точки с нуммулитами не вызывает сомнения.

Выше плитовых слоев залегают массивные светло-серые палеоценовые песчаники яменской свиты.

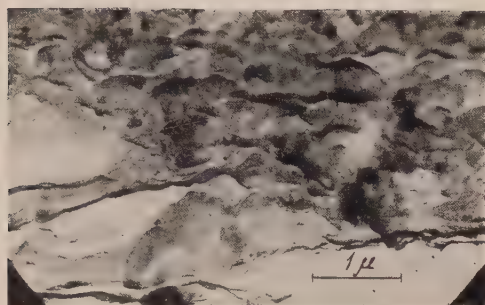
Находка *Nummulites solitarius de la Harpe* позволяет сделать вывод о палеоценовом возрасте плитовых слоев. Указанный вид был впервые описан в 1883 г. Ф. Лягарпом <sup>(6)</sup> из палеоценовых отложений Египта.

В 1951 г. *N. solitarius de la Harpe* был описан Г. Шаубом <sup>(7)</sup> из отложений верхнего палеоцена и низов нижнего эоцена Швейцарских Альп.

Экземпляры из с. Яремче идентичны мегасферической форме *N. solitarius de la Harpe*, изображенной у Г. Шауба.



а



б

Рис. 3. Электронные микрофотографии фракций проколлагена: а — II фракция, б — IV фракция

К статье Г. И. Немкова и К. Л. Хлопонина, к стр. 1300

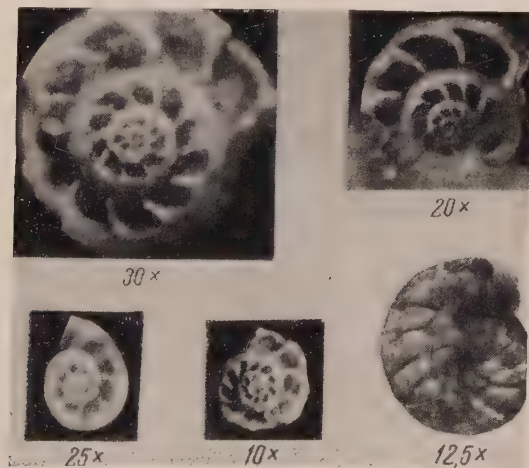


Рис. 1. Nummulites solitarius de la Harpe

Х. М. САИДОВА

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРАМИНИФЕР В ОХОТСКОМ МОРЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 XI 1956)

При геологических исследованиях Охотского моря, проводившихся на «Витязе» в 1949—1952 гг., было взято около 300 проб осадков. В результате изучения фораминифер из этих проб были получены материалы по общему количественному распределению их по площади моря.

Известковые донные фораминиферы в Охотском море найдены во всех пробах поверхностного слоя осадков. В наибольших количествах (от 30 до 1000 экз. на 50 г осадка) они присутствуют в северной части моря — на широкой материковой отмели и в южной половине моря — на центральных подводных возвышенностях и на склонах Камчатки, Сахалина и Курильской гряды. Наименьшее количество фораминифер (менее 50 экз. на 50 г осадка) обнаружено в котловинах ТИНРО и Дерюгина, в южной глубоководной котловине и на отдельных участках материкового склона у южной Камчатки (рис. 1). Количественный максимум фораминифер северной материковой отмели образован холодолюбивыми арктическо-бореальными видами (обычно с толстыми прочными раковинами). Этот район является основным районом формирования холодных охотоморских водных масс и отличается интенсивной вертикальной циркуляцией вод. Глубины здесь не превышают 250 м; температура придонной воды низкая, порядка — 1,5°, соленость не превышает 33,5%, содержание растворенного кислорода в придонном слое достигает 5—6 мл/л. Грунты в этом районе различные, от песков до глинисто-диатомовых илов, но преобладают пески и алевролиты. Содержание  $\text{CaCO}_3$  в осадках низкое (менее 0,5%) и только на отдельных участках повышается до 1%, за счет остатков раковин моллюсков; содержание  $\text{SiO}_2$  колеблется от 0,5 до 2% <sup>(2)</sup> и  $\text{SiO}_{2\text{аут}}$  — от нескольких процентов до 40% <sup>(3)</sup>. Виды, образующие этот максимум, в более южных районах моря в поверхностном слое осадков не встречаются и появляются только в нижележащих горизонтах донных отложений <sup>(4)</sup>.

Количественный максимум известковых донных фораминифер подводных возвышенностей и склонов Камчатки, Сахалина и Курильской гряды образован бореальными и субтропическими тихоокеанскими видами <sup>(5)</sup>. Большая часть этих видов (70%) не встречается в районе северного максимума и обладает тонкостенными хрупкими раковинами. Южные районы находятся в пределах распространения теплых тихоокеанских водных масс. Глубины здесь изменяются от 400 до 1500 м, температура придонной воды — от 0 до 2,4°, соленость — от 33,75 до 34,5%, содержание растворенного кислорода от 2 до 4 мл/л; грунты различные, от песков до глинисто-диатомовых илов. Содержание в них  $\text{CaCO}_3$  колеблется от 2 до 5—7%,  $\text{C}_{\text{орг}}$  — от 0,5 до 2%,  $\text{SiO}_{2\text{аут}}$  — от 15 до 55%. Аморфным кремнеземом сложены остатки диатомовых. В районе Курильских островов известковые донные фораминиферы в больших количествах найдены и на меньших глубинах, порядка 200—300 м.

В пониженных участках морского дна в котловинах Дерюгина (глубина до 1700 м), в южной глубоководной (глубина до 3300 м) и в котловине



ТИНРО (глубина до 900 м) донные фораминиферы найдены в незначительных количествах, менее 50 экз. на 50 г осадка. Это объясняется тем, что в котловинах располагаются переработанные тихоокеанские воды, в придонном слое которых содержится кислорода не более 1—2 мл/л. Грунты здесь представлены глинисто-диатомовыми илами, содержащими не более 0,5%  $\text{CaCO}_3$  и от 20 до 40%  $\text{SiO}_{2\text{аут}}$ . Общая биомасса донных животных в этих районах также незначительна (6).

При сравнении карт распространения известковых донных фораминифер с картой содержания в осадках органического углерода непосредственной связи в их распределении не наблюдается. В районах распространения больших количеств известковых фораминифер  $\text{C}_{\text{орг}}$  в осадках содержится в различных количествах, от 0,5 до 2%. По-видимому, органическое вещество в осадках в количествах, какие наблюдаются в Охотском море, не оказывает при распаде растворяющего действия на известковые раковины фораминифер. Это подтверждается отсутствием на них следов растворения.

Количество кислорода в придонной воде имеет определенное значение для жизни фораминифер. Это видно из того, что группа фораминифер, образующая максимум на северной материковой отмели, живет только при высоком содержании кислорода в воде, порядка 4—5 мл/л и более. Группа, образующая максимум материкового склона, живет при количествах растворенного кислорода, порядка 2—4 мл/л. При содержании же  $\text{O}_2$  в воде менее 1—2 мл/л (в котловинах Дерюгина и южной глубоководной) донные фораминиферы встречаются в незначительных количествах.

Сравнивая распределение известковых донных фораминифер с распределением температур и соленостей придонной воды, можно также отметить наличие двух групп фораминифер: одной — приуроченной к району распространения вод с пониженной соленостью и отрицательной температурой и другой — приуроченной к районам распространения вод с нормальной соленостью и постоянной положительной температурой. Из этого видно, что распределение известковых донных фораминифер зависит от распределения водных масс.

Механический состав грунтов также влияет на распределение известковых фораминифер, но в меньшей степени, чем водные массы. Так, виды, образующие южный максимум и в основном живущие на мягких грунтах — глинисто-диатомовых илах, в меньших количествах встречаются и на более грубых алевритовых грунтах. Виды, образующие северный максимум и живущие в основном на алевритах и песках, встречаются и на мягких грунтах на небольших глубинах.

Скульптурированные виды встречены только среди фораминифер с тонкой известковой стенкой, в основном в центральной части моря, на глу-

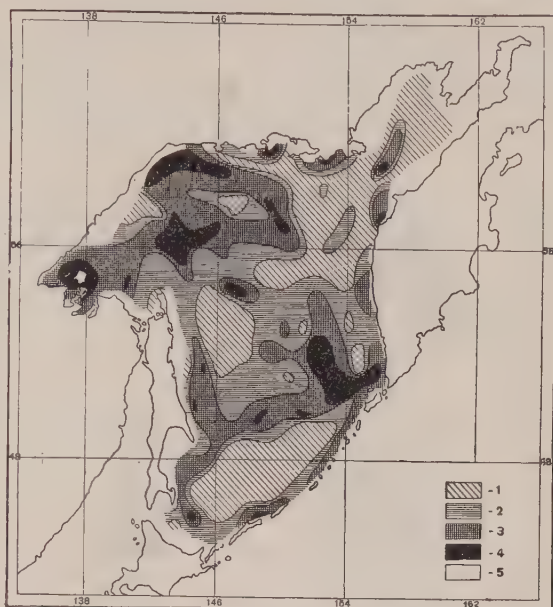


Рис. 1. Распределение известковых донных фораминифер (экз. на 50 г осадка): 1 < 50, 2 50—100, 3 100—300, 4 300—500, 5 > 500, 5 — неизученные районы



бинах более 500 м, на мягких грунтах при температурах придонной воды от 0 до 2,4°.

Таким образом, известковые донные фораминиферы могут жить при разнообразных экологических условиях, но видовой состав их изменяется в зависимости от этих условий.

Агглютинированные фораминиферы в Охотском море найдены во всех пробах осадков совместно с известковыми донными видами. Районы, где жи-

ли бы только агглютинированные фораминиферы, в Охотском море не обнаружены.

Среди агглютинированных фораминифер выделяется две группы видов. Первая группа, песчаных фораминифер, — наиболее многочисленная (98% всех видов), имеет стенки раковин, состоящие из относительно грубых песчинок, сцементированных железистым цементом. Вторая группа фораминифер представлена всего двумя видами *Miliammina herzensteini* (Schlum.) и *Karrerella baccata* (Schw.), стенки раковин которых состоят из мелких песчинок и известковых частиц, сцементированных известковистым цементом.

Песчаные фораминиферы, представленные арктическо-бореальными видами (7),

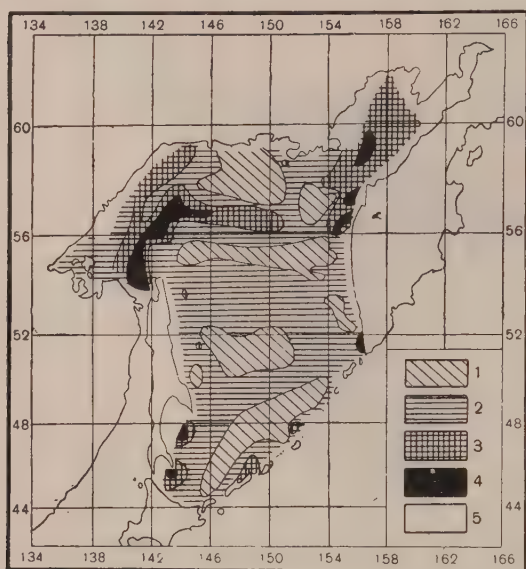


Рис. 2. Распределение агглютинированных фораминифер (экз. на 50 г осадка): 1 — не найдены, 2 < 25, 3 25—100, 4 > 100, 5 — неизученные районы

встречаются в больших количествах (более 100 экз. на 50 г осадка) в западной части северного мелководья, в заливе Шелехова и у южного окончания Камчатки (рис. 2). Глубины здесь изменяются от 50 до 250 м; грунты представлены песками и крупными алевритами, содержащими относительно повышенное количество железа, от 2,5 до 5% (8) и небольшие количества  $\text{CaCO}_3$  (менее 1%) и  $\text{C}_{\text{орг}}$  (обычно менее 1%, изредка до 2%). Районы эти заняты в основном охотоморскими водными массами.

В более южных районах, на склонах южной глубоководной котловины, песчаные фораминиферы встречаются в больших количествах на глубинах до 1500—2000 м — в области распространения тихоокеанских водных масс, на песках и алевритах, содержащих повышенное количество Fe (до 5%) и небольшие количества  $\text{CaCO}_3$  (менее 1%) и  $\text{C}_{\text{орг}}$  (около 1%). В остальных районах моря найдены единичные экземпляры песчаных фораминифер. В местах распространения глинистых диатомовых илов, содержащих небольшое количество Fe (менее 1—2%), песчаные фораминиферы отсутствуют. Таким образом количественное распределение песчаных фораминифер тесно связано с механическим составом осадков и некоторыми особенностями их химического состава. Характер же придонных водных масс влияет только на видовой состав и не отражается на количественном распределении фораминифер.

Агглютинированные фораминиферы, в состав стенок раковин которых входит известковый цемент, в больших количествах (более 30 экз. на 50 г осадка) встречаются в северной и восточной частях моря на различных глубинах и грунтах, содержащих Fe менее 2,5%, а  $\text{CaCO}_3$  до 2% и более. Следовательно, там, где окислов железа в осадках мало, поселяются виды, использующие в качестве цемента карбонат кальция.

Планктонные фораминиферы в Охотском море представлены в большом количестве холодноводным видом *Globigerina pachyderma* (Ehr.) и единичными экземплярами тепловодного вида *Globigerina bulloides* Orb. Распределение по дну моря раковин планктонных фораминифер зависит от места их обитания в толще воды и от направления течений. В Охотском море планктонные фораминиферы связаны с тихоокеанскими водными массами. Наибольшие количества раковин планктонных фораминифер, более 300—1000 экз. на 50 г осадка, встречены на глубинах 600—1300 м во впадине Дерюгина, на северных склонах подводных возвышенностей в центральной части моря и на склоне близ южной Камчатки (рис. 3), т. е. на пути прохождения теплых тихоокеанских вод. Содержание  $\text{CaCO}_3$  в осадках здесь различное — от 0,5 до 5—7%. В небольших количествах (порядка 50—100 экз. на 50 г осадка) планктонные фораминиферы обнаружены в южной глубоководной котловине на глубинах более 3000 м. Раковины глобигерин из этого района не несут следов растворения; поэтому говорить об их растворении в толще воды нет оснований.

В прибрежных районах моря, на глубинах менее 250 м, там где распространены охотоморские водные массы, планктонные фораминиферы отсутствуют. Только в местах проникновения на мелководье тихоокеанских водных масс (районы о. Ионы и горла залива Шелехова) планктонные фораминиферы изредка встречаются на меньших глубинах.

Из сопоставления карт распределения бентосных известковых фораминифер, планктонных фораминифер и карбоната кальция в осадках видно, что в районах, где имеются наибольшие количества только планктонных раковин или только бентосных, осадки содержат сравнительно небольшое количество  $\text{CaCO}_3$  — не более 1—2,5%. В районах же совпадения больших количеств раковин бентосных и планктонных видов содержание  $\text{CaCO}_3$  в осадках увеличивается до 2,5—5% и более. По-видимому, только в сумме планктонные и бентосные фораминиферы дают повышенное содержание  $\text{CaCO}_3$  в осадках Охотского моря.

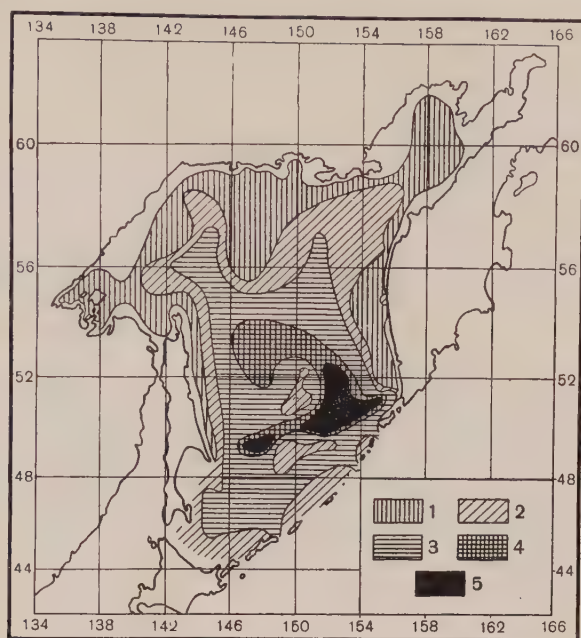


Рис. 3. Распределение планктонных фораминифер (экз. на 50 г осадка): 1 — не найдены 2 <50, 3 50—300, 4 300—1000, 5 >1000

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
24 VIII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. Г. Щедрина, Тр. Зоол. инст. АН СССР, 13 (1953). <sup>2</sup> П. Л. Безруков, ДАН, 103, № 2 (1955). <sup>3</sup> П. Л. Безруков, ДАН, 103, № 3 (1955). <sup>4</sup> Х. М. Саидова, ДАН, 92, № 1 (1953). <sup>5</sup> З. Г. Щедрина, Исследование Дальневосточных морей СССР, 11 (1950). <sup>6</sup> Л. А. Зенкевич, Фауна и биологическая продуктивность моря, 1, 1951. <sup>7</sup> З. Г. Щедрина, Тр. Зоол. инст. АН СССР, 12 (1953). <sup>8</sup> Э. А. Остроумов, ДАН, 102, № 1 (1955). <sup>9</sup> П. В. Ушаков, ДАН, 68, № 4 (1949). <sup>10</sup> П. Л. Безруков, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 12 (1955).



В. В. АНИСИМОВА-АЛЕКСАНДРОВА

## МОРФОЛОГИЯ РЕЦЕПТОРОВ ТВЕРДОЙ МОЗГОВОЙ ОБОЛОЧКИ ГОЛОВНОГО МОЗГА

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 6 IV 1957)

Морфология афферентной иннервации твердой мозговой оболочки головного мозга освещена в литературе совершенно недостаточно. Имеющиеся по этому вопросу работы (<sup>1-7</sup>) носят в основном анатомический характер и выясняют источники иннервации твердой мозговой оболочки, а также распределение нервов в различных ее участках. Между тем данные физиологов, получивших депрессорный эффект при различных раздражениях твердой мозговой оболочки (<sup>8-10</sup>), должны привлечь внимание нейрогистологов

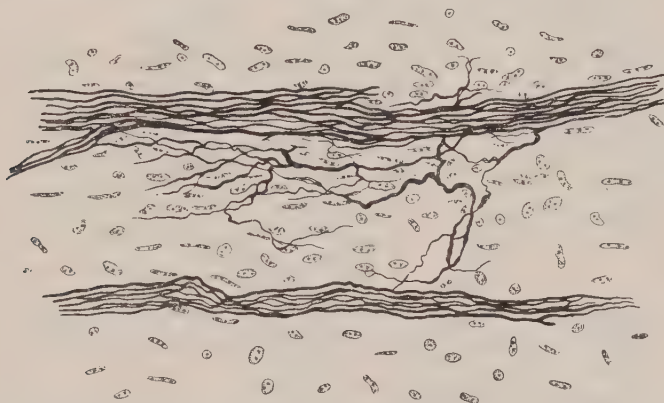


Рис. 1. Лобная область собаки. Ограниченный рецептор в виде кустика с обильной арборизацией

к изучению морфологических особенностей ее рецепторов. Мы подвергли нейрогистологическому исследованию твердые мозговые оболочки 30 собак и 30 кошек.

Материал фиксировался 20% нейтральным формалином, замороженные срезы импрегнировались солями серебра по способу Бильшовского—Грос—Лаврентьева, с последующим золочением и докраской гематоксилином Бёмера.

Во всех участках твердой мозговой оболочки и в области свода, и в области основания черепа обнаружены обширные нервные сплетения, состоящие из ветвящихся и переплетающихся нервных стволиков различного калибра, а также одиночных нервных волокон. Большинство нервных стволиков смешанные, содержат как толстые — чувствительные, так и тонкие — видимо симпатические, нервные волокна

Обращают на себя внимание характерные изменения нервных стволиков в зоне их пересечения с артериальными сосудами: здесь на них образуются



вздутия, связанные с их разволокнением. Нервные волокна в этих участках обнаруживают признаки раздражения: контуры их становятся неровными, отмечаются варикозные утолщения и вакуолизация осевых цилиндров.

Все участки твердой мозговой оболочки обильно снабжены рецепторными аппаратами, которые можно отнести к типу свободных, неинкапсулированных нервных окончаний. Они берут начало от толстых чувствительных нервных волокон, проходящих в составе нервных стволиков, а также

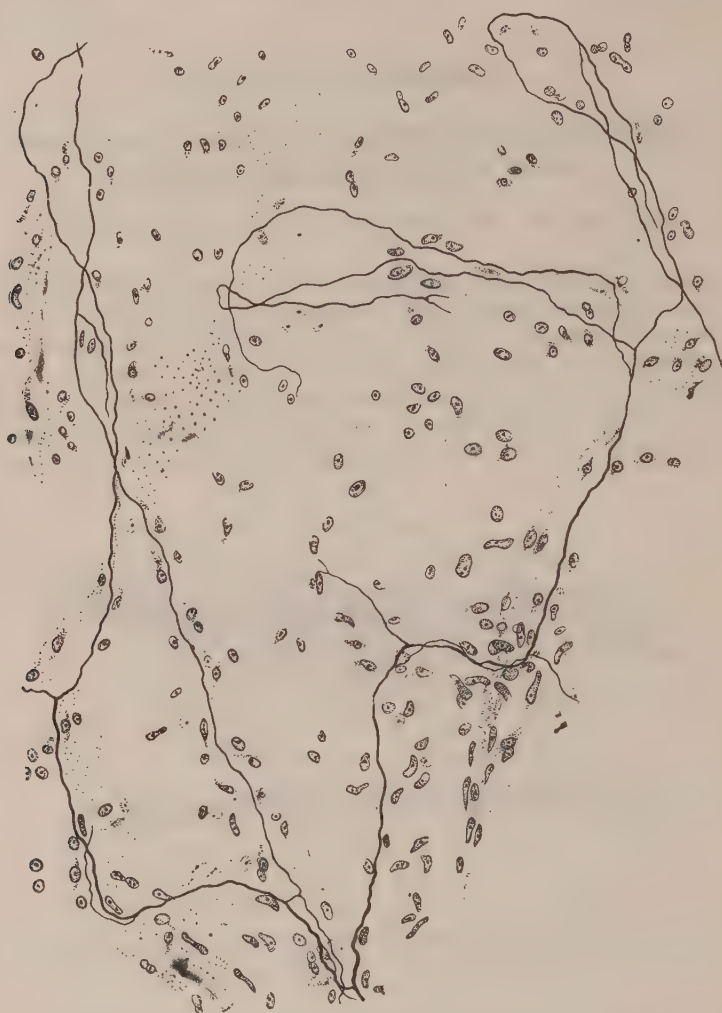


Рис. 2. Область средней черепной ямки собаки. Распространенный рецептор

и от одиночных нервных волокон, идущих изолированно в ткани твердой мозговой оболочки. Одно чувствительное нервное волокно, отдавая коллатерали, образует несколько рецепторных аппаратов, число которых в связи с этим значительно превышает число афферентных проводников.

По своему строению рецепторы твердой мозговой оболочки могут быть разбиты на три вида: первый вид — древовидно ветвящиеся кустики с обильной арборизацией на сравнительно ограниченной площади (рис. 1\*). Второй вид — обширные рецепторные поля, занимающие несколько полей зрения и контактирующие с большой площадью иннервируемой ткани

\* Все рисунки выполнены с помощью рисовального аппарата с гистологических препаратов. Об. 40, ок. 10 X.

(рис. 2). Они состоят из тончайших, дихотомически ветвящихся нитей, в зоне ветвления которых обнаруживаются треугольные фибриллярные площадки, подобные описанным Ляховецким<sup>(11)</sup> в рецепторах мягкой мозговой оболочки. Терминали тех и других рецепторов теснейшим образом связаны со специальными вспомогательными клетками периферической глии.

Эти рецепторные аппараты расположены главным образом в прослойках рыхлой соединительной ткани и снабжают своими терминалями как эле-

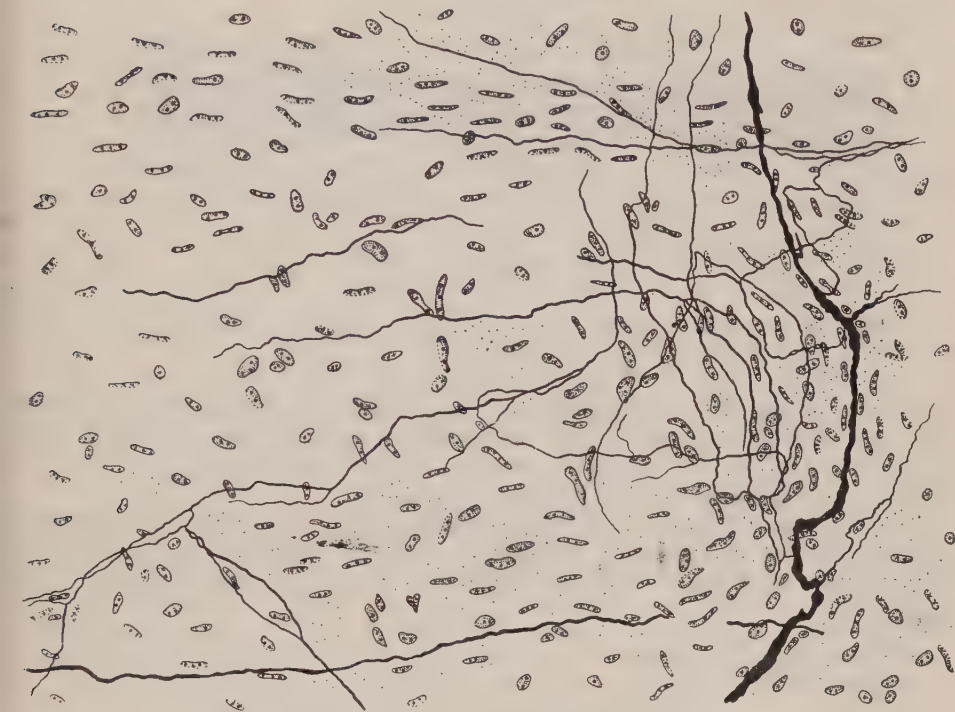


Рис. 3. Теменная область кошки. Рецепторное поле из длинных неветвящихся терминалей, берущих начало от одиночного чувствительного волокна

менты этой ткани, так и стенки проходящих в ней кровеносных сосудов. Следовательно их можно отнести к поливалентным, или сосудисто-тканевым рецепторам.

К третьему виду относятся рецепторы, расположенные в слоях плотной фиброзной ткани и состоящие из тончайших терминалей, которые по отхождении от чувствительного нервного волокна идут, почти не разветвляясь, на далекое расстояние, плотно прилегая к пучкам коллагеновых волокон. Эти нервные окончания подобны описанным Лашковым<sup>(12)</sup> в надгортаннике, Свердловым<sup>(13)</sup> в склере, Григорьевой<sup>(14)</sup> и Плечковой<sup>(15)</sup> в стенках кровеносных сосудов (рис. 3).

Кроме того, по ходу нервных стволиков нами обнаружены рецепторы, которые берут начало от одного из чувствительных волокон этого же стволика и ветвятся в периневральной ткани, оплетая его своими терминалями. Эти структуры можно сопоставить с чувствительными нервными окончаниями, описанными в соединительнотканых оболочках периферических нервов<sup>(16)</sup>, исследуя которые Курубидзе<sup>(17)</sup> установил их афферентную природу. Наши наблюдения показывают, что подобными рецепторными аппаратами обладают не только крупные периферические нервы, но и мелкие нервные стволики твердой мозговой оболочки (рис. 4).

Наши исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Все отделы твердой мозговой оболочки головного мозга снабжены рецепторными нервными аппаратами типа свободных неинкапсулированных нервных окончаний с различной степенью и формой арборизации.

2. Обнаруженные в твердой мозговой оболочке нервные окончания следует отнести к механорецепторам, описанным различными авторами

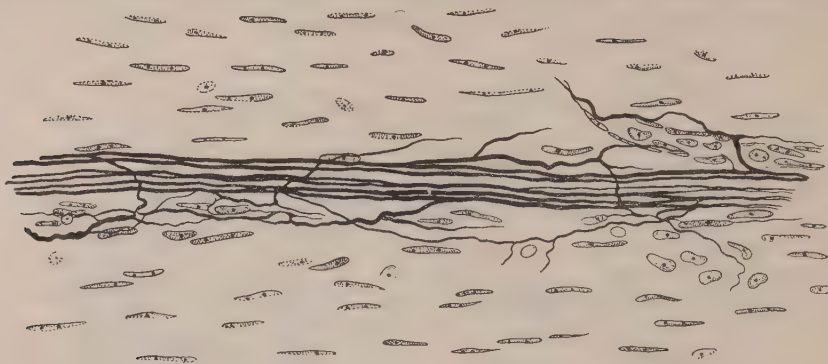


Рис. 4. Область средней черепной ямки собаки. Рецептор в периневральной ткани.

как в соединительнотканых оболочках, так и в стенках полостных органов. В настоящее время можно считать общепризнанным, что основное назначение этих аппаратов — сигнализировать в центральную нервную систему о степени растяжения соответствующих органов.

3. Благодаря обилию интероцептивных аппаратов твердая мозговая оболочка головного мозга представляет собой обширную рефлексогенную зону, играющую, вероятно, существенную роль в жизнедеятельности организма.

Смоленский государственный  
медицинский институт

Поступило  
25 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Янчиц, О нервах твердой мозговой оболочки спинного и черепного мозга, Диссертация СПб, 1875. <sup>2</sup> N. Dowgjallo, Zs. f. Anat. u. Entwickl., 89, 451 (1929). <sup>3</sup> Ph. Stöhr, Cytol. and Cell. Pathol., 1, 329 (1932). <sup>4</sup> Max Clara, Das Nervensystem des Menschen, Leipzig, 1942. <sup>5</sup> C. P. Martin, F. L. McNaughton, C. L. Li, Anat. Rec., 97, № 3, 421 (1947). <sup>6</sup> В. Л. Лесницкая, Источники иннервации твердой мозговой оболочки и их участие в патогенезе головных болей. Диссертация. 1948. <sup>7</sup> Д. А. Сигалевич, Тр. Крымск. мед. инст., 15, 211 (1953). <sup>8</sup> Д. А. Бирюков, Физиол. журн., 34, № 6, 211 (1948). <sup>9</sup> А. М. Уголев, В. М. Хаютин, Физиол. журн., 34, № 6, 695 (1948). <sup>10</sup> Бирюков, Секретарева, Цит. по (8). <sup>11</sup> А. М. Ляховецкий, Сборн. Морфология чувствительной иннервации внутренних органов, М., стр. 181. <sup>12</sup> В. Ф. Лашков, Там же, стр. 207. <sup>13</sup> Д. Г. Свердлов, Там же, стр. 198. <sup>14</sup> Т. А. Григорьева, Иннервация кровеносных сосудов, М., 1954. <sup>15</sup> Е. К. Плечкова, Морфология чувств. иннервации внутренних органов, М., 1947, стр. 46. <sup>16</sup> Г. Ф. Мальков, Бюлл. эксп. биол. и мед., 33, № 4, 78 (1952). <sup>17</sup> А. И. Курубидзе, Бюлл. эксп. биол. и мед., 34, № 10, 69 (1952).



ГИДРОБИОЛОГИЯ

О. С. ЗВЕРЕВА

**О ГЕНЕТИЧЕСКОМ РУБЕЖЕ В ДОЛИНЕ РЕКИ  
И ЕГО ЗНАЧЕНИИ В ГИДРОБИОЛОГИИ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 III 1957)

При гидробиологических исследованиях рек не всегда в должной мере учитывается история развития бассейна в четвертичный период. Между тем в условиях территорий с широким распространением четвертичных отложений именно этот исторический фактор может во многом определять современную гидрографическую обстановку бассейна, а от нее, в конечном итоге, зависит и современное население вод — его состав, распространение и развитие в озерах, реках и водоемах поймы. Подобного рода зависимости были выявлены нами при сопоставлении материалов гидробиологического исследования р. Вычегды по ту и другую сторону от границы первого постмаксимального оледенения, которая пересекает долину Вычегды в районе с.с. Усть-Кулом — Деревянск <sup>(3,4)</sup>.

Гидробиологические исследования р. Вычегды производились Коми филиалом АН СССР в связи с рыбохозяйственным освоением района в 1939—1951 гг. Обследованный участок относится к району среднего течения реки. Общее протяжение его около 400 км, из них 280 км проходит на территории первого постмаксимального оледенения, остальные 120 км расположены выше по течению реки за пределами отложений этого оледенения, где в составе четвертичных отложений известна лишь одна, местами размытая, морена максимального оледенения.

В месте пересечения долины Вычегды границей оледенения наблюдаются значительные изменения морфологии долины и русла, меняется пойма и образованные на ней водоемы. Из рис. 1 видно, что выше с. Усть-Кулом Вычегда течет по очень широкой заболоченной долине, которая рассматривается геологами как участок древней долины некогда существенного стока верхней Вычегды в Каму <sup>(3)</sup>. Справа от реки среди обширных болот первой надпойменной террасы расположена группа озер — Донты, Кадамские озера, являющиеся реликтами приледниковых водоемов. Характер реки равнинный, современный меандровый пояс ограничен сравнительно не широкой полосой двусторонне развитой поймы. Русло имеет относительно устойчивое меандрическое очертание, перемещения реки незначительны, случаи срезания меандр в современный период очень редки. Прибрежные пески сильно заилены, у берегов русла развита высшая водная растительность. Минерализация вод Вычегды на этом участке несколько повышена, что связано с увеличением роли грунтовых вод коренных пород в дополнительном водном питании реки. Выходы таких вод известны в водоемах поймы, что не только значительно повышает минерализацию вод отдельных озер, но и меняет их гидрохимический облик (гидрокарбонатные воды превращаются в сульфатные или хлоридные).

В отложениях дна озер долины преобладают темные гомогенные илы с содержанием органического вещества от 18—20% в водоемах поймы до 50—70% в озерах надпоймы (оз. Донты). Связи озер с рекой в летний период часто нарушаются, течение в них отсутствует, большие площади заняты зарослями водной растительности.



Вычегда на этом участке имеет сравнительно хорошо развитый планктон и достаточно многообразный бентос. Заиленное дно реки заселено моллюсками — *Unio*, *Anadonta*, *Sphaerium* и др., олигохетами, личинками тендипедид рода *Tendipes*. Среди микробентоса преобладают нематоды. Биомасса бентоса русла определяется в 1—12 г/м<sup>2</sup>. Особенно богата жизнь в зарослях рдестов и другой водной растительности в прибрежье реки и водоемах поймы. В озерах-старицах и оз. Донты численность зоопланктона доходит до 9 000 000 экземпляров в 1 м<sup>3</sup> воды (*Rotatoria*, *Cladocera*). Биомасса бентоса этих озер (моллюски, пиявки, олигохеты, амфилоды, личинки тендипедид) определяется в 20—80 г на 1 м<sup>3</sup> дна. В этих водоемах

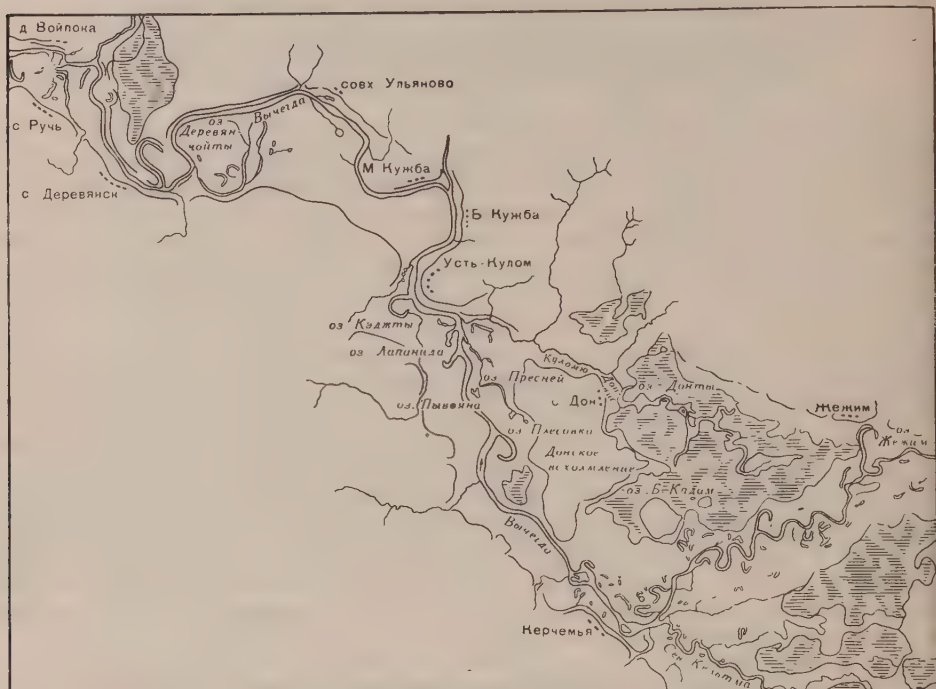


Рис. 1. Схема долины р. Вычегды в районе границы первого постмаксимального оледенения

обитает свыше 50% видов моллюсков и пиявок, известных по всей территории Коми АССР, причем в составе моллюсков преобладают легочные и переднежаберные — виды *Limnaea*, *Planorbis*, *Valvata*. Многие водоемы Усть-Куломской поймы по степени заиления и зарастания и по характеру населения приближаются в своем развитии к стадии евтрофных прудов.

Ниже границы оледенения население вод Вычегды значительно меняется, что связано с изменениями всей гидрографической обстановки долины. В районе с. с. Усть-Кулом — Деревянск долина суживается, и русло Вычегды как бы омолаживается — из преимущественно аккумулятивного оно превращается в эрозионное. Общие уклоны реки остаются незначительными, но илы и водная растительность у берегов исчезают, на дне начинают преобладать пески, гравий, местами — галечник. На некотором расстоянии рек течет почти без поймы. Ниже по ту и другую сторону русла появляются чередующиеся участки гривистой поймы, образующиеся при перемещении реки в процессе боковой эрозии. Русло Вычегды становится неустойчивым. Характерно, что река меандрирует здесь по всему поперечнику долины, размывает при перемещениях русла не только современный аллювий, но и отложения бортовой террасы, хорошо представленные в долине. В склонах этой террасы врезаны вершины многих излучин Вычегды; при срезании и

екою, что часто наблюдается в современный период, крупные старицы оказываются расположенными на некотором протяжении в притеррасье.

Действенные перемещения русла и наличие стариц со следами недавнего происхождения у склонов боровой террасы являются наиболее характерными признаками р. Вычегды на территории первого постмаксимального оледенения. Не менее важным признаком служит проточность водоемов поймы, обусловленная различиями уровня их вод по сравнению с рекой в 1,5—2 м, что характерно для эрозионного русла. Притоками стариц служат ручьи и речки, долины которых прорезают склоны боровой террасы, а также многочисленные выходы неглубоких грунтовых вод четвертичных отложений. Последние часто выклиниваются и в русло Вычегды, что резко сказывается на горизонтальном распределении температуры воды в реке.

Весьма существенны также особенности химизма вод реки и водоемов поймы, создающиеся в данных условиях. Общая минерализация вод Вычегды падает, что связано с увеличением роли поверхностного питания. Наименьшая минерализация вод наблюдается в озерах поймы при полном изолировании их от реки, которая, очевидно, служит в этих условиях основным источником минерального питания водоемов поймы. Нарушение связи с рекой влечет за собой изменение реакции воды озер в сторону кислотности и общее дистрофирование вод. Ослабляются темпы минерализации органического вещества, нарушается нормальный ход илообразования, свойственный евтрофным водоемам. На дне изолированных озер откладываются преимущественно грубодетритные торфянистые илы.

Население вод этого района Вычегды бедно. В планктоне преобладают диатомовые и десмидиевые водоросли и коловратки. В бентосе — мелкие формы личинок тендипедид, олигохеты и нематоды: биомасса бентоса определяется в среднем долями грамма на 1 м<sup>2</sup> дна реки. Большинство водоемов носит русловой характер, поэтому и их жизнь небогата. Население стариц состоит в значительной мере из речных видов моллюсков, олигохет, личинок водных насекомых. В водоемах генетических рядов этой поймы лучшими в смысле биологической продуктивности являются озера, непосредственно соединяющиеся с рекой, худшими — водоемы, изолированные в пойме. Стадия евтрофного пруда в этих генетически рядах отсутствует; конечными звеньями ряда бывают обычно дистрофированные водоемы (1, 2).

Нужно заметить, что на отдельных участках неустойчивого русла Вычегды и сообщаемых водоемов прирусловой полосы могут создаваться иногда небольшие очаги исключительно высокого биологического продуцирования. Они связаны с образующимися на ограниченных площадях на участках аккумуляции органического детрита. Во всех наблюдаемых случаях это были массовые скопления особей немногих видов зоопланктона или бентоса, населяющих разреженно те же районы реки. Численность зоопланктона достигала на таких участках миллионов экземпляров в 1 м<sup>3</sup> воды. Биомасса бентоса (моллюски *Sphaerium*, олигохеты, личинки тендипедид) доходила до 200—250 г на 1 м<sup>2</sup> дна.

Таким образом, при относительной однородности гидробиологических равний и устойчивой биопродуктивности средней Вычегды выше границы оледенения можно говорить о большой мозаичности гидробиологических условий той же реки на территории первого постмаксимального оледенения. Основными факторами, угнетающими развитие жизни в неустойчивом русле Вычегды ниже границы оледенения, нужно считать эрозионно-аккумулятивные процессы, связанные с перемещениями формирующегося русла, влечение наносов, постоянные новообразования местообитаний гидробионтов. Последнее наблюдается и в водоемах поймы, которые обычно нередко превращаются в системы протоков. Однако решающим фактором, определяющим весь ход развития этих водоемов и их биологическое продуцирование, нужно считать указанные выше изменения в химизме вод при изолировании озер от реки, в частности — нарушение минерального питания.

В течение длительного периода, прошедшего со времени отступления Скандинавского ледника, население Вычегды в области его отложений все еще остается недооцененным видами, тогда как выше границы оледенения оно достаточно разнообразно. Это находит свое объяснение не только в особенностях современных экологических условий для жизни гидробионтов на генетически разных участках реки, но и в историческом прошлом бассейна. Участок широкой долины Вычегды выше с. Усть-Кулом может рассматриваться как своеобразная рефугиальная область, где в условиях приледниковых водоемов могли сохраниться многие элементы фауны межледниковых эпох. Наблюдения показывают, что население вод этой области частично распространилось вниз по Вычегде на территорию первого постмаксимального оледенения, однако там оно заняло иные стадии, образовало новые формы и чаще всего встречается в иных количественных соотношениях. Так, например, большинство видов высшей водной растительности, многие виды олигохет, тендипедид, моллюски — *Unio*, *Anadonta* и др., населяющие выше границы оледенения русло р. Вычегды, встречаются ниже по течению почти исключительно в водоемах поймы. Некоторые виды из населения речных зарослей обнаружены в условиях неустойчивого русла на древесном субстрате.

Случаи формообразования у пресноводных животных, связанные с расселением видов в послеледниковый период, отмечались многими исследователями<sup>(5)</sup>. Нами установлено формообразование у личинок семейства *Tendipedidae*, которое мы связываем также с расселением видов. И в р. Вычегды на территории первого постмаксимального оледенения описан ряд эндемичных форм личинок, представляющих собой уклоняющиеся типы от широко распространенных видов, населяющих водоемы Вычегды в Усть-Куломском районе<sup>(1)</sup>.

Различия численности отдельных видов планктона, бентоса на генетически разных участках реки может быть объяснено современными условиями местообитаний, однако все изложенное выше показывает, что и эти условия могут зависеть в значительной степени от четвертичной геологической бассейна, которая определяет характер геологической деятельности рек и особенности гидрогеологии на территориях разных по времени оледенений.

Коми филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
6 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. С. Зверева, Энтомол. обозр., 31, 1—2, 262 (1950). <sup>2</sup> О. С. Зверева, Тр. Коми фил. АН СССР, 2, 135 (1953). <sup>3</sup> И. И. Краснов, Матер. по геоморфол. Урала, 1, 47 (1948). <sup>4</sup> В. В. Ламакин, Бюлл. комисс. по изуч. четвертич. периода, 1, 18 (1948). <sup>5</sup> A. Thienemann, Die Binnengewässer, 18 (1950)



МИКРОБИОЛОГИЯ

Л. И. РУБЕНЧИК, М. Н. ЧЕРНОБЫЛЬСКАЯ, А. А. КИЛЬЧЕВСКАЯ  
и А. Н. ФИЛАНОВСКАЯ

**ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ ВЫДЕЛЕНИЙ АКТИНОМИЦЕТОВ  
НА БАКТЕРИИ**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 9 V 1957)

Как известно, высшие растения выделяют вещества, оказывающие стимулирующее<sup>(1,2)</sup> или угнетающее<sup>(3)</sup> действие на микроорганизмы. Обнаружено также наличие антибактериальных веществ в летучих выделениях некоторых грибов из рода *Trichoderma* (4).

Предметом нашего изучения служили актиномицеты — *Act. griseus* Krainsky, *Act. griseus* subsp. *variabilis* (Krainsky) Krassilnikov, *Act. coelicolor* (Müller) Krassilnikov, *Act. globisporus* var. *diastaticus* Krassilnikov. В качестве тест-объектов, на которых выяснилось действие актиномицетов, были взяты следующие бактерии: *Bact. coli* Lehmann et Neumann, *Bac. mesentericus* Trevisan, *Bac. subtilis* (Ehrenberg) Cohn, *Micrococ. aureus* (Rosenbach) Migula (штамм 209).

Актиномицеты выращивались на агровой среде № 1 Красильникова (5) в чашках Петри. Выращивание бактерий производилось на мясо-пептонном агаре на внутренней поверхности крышек тех же чашек Петри. При такой «двухэтажной» методике культивирования бактерии, находившиеся наверху, были отделены от актиномицетов, развивавшихся внизу, слоем воздуха в 12—14 мм. Поэтому на них могли действовать только летучие выделения актиномицетов.

В контрольных чашках среда в нижнем этаже оставлялась незасеянной. Посев в опытные и контрольные чашки проводился одинаковым числом бактериальных клеток.

Культивирование микроорганизмов проводилось в течение трех суток при 28°. О росте бактериальных колоний судили по их величине (диаметру).

Таблица 1

Актиномицеты	Средний диаметр бактериальных колоний, мм			
	<i>Bact. coli</i>	<i>Micr. aureus</i>	<i>Bac. subtilis</i>	<i>Bac. mesentericus</i>
Контроль	1,2±0,05	1,5±0,06	1,9±0,05	2,6±0,08
<i>Act. griseus</i>	1,9±0,09	1,5±0,05	1,9±0,06	2,5±0,07
<i>Act. griseus</i> subsp. <i>variabilis</i>	1,3±0,05	1,7±0,06	3,1±0,15	3,8±0,16
<i>Act. coelicolor</i>	1,2±0,04	1,7±0,07	2,7±0,15	3,9±0,18
<i>Act. globisporus</i> var. <i>diastaticus</i>	1,9±0,08	1,7±0,08	3,4±0,17	3,8±0,17

Полученные данные приведены в табл. 1, из них видно, что летучие выделения некоторых из исследованных актиномицетов оказывали стимулирующее действие на размножение бактерий: *Act. griseus* subsp. *variabilis*



*Act. coelicolor* — *Bac. subtilis* и *Bac. mesentericus*, *Act. globisporus* var *diastaticus* — на *Bact. coli*, *Bac. subtilis* и *Bac. mesentericus*, *Act. griseus* — на *Bact. coli*.

Заслуживает внимания неодинаковое действие летучих выделений основного вида *Act. griseus* и его подвида. Так, основной вид усиливал размножение только *Bac. coli*, тогда как его разновидность на эту бактерию действия почти не оказывала, но стимулировала размножение *Bac. mesentericus*.

Ни один из взятых актиномицетов не оказывал заметного влияния на *Bisroc. aureus*.

В части чашек нами выращивались только актиномицеты; в них на крышках в результате испарения конденсировались капли влаги. Эти капли асептически собирались и затем наносились на поверхность мясо-пептонного агара, засеянного вышеуказанными бактериями. В контроле на такую же среду с засеянными бактериями наносились капли стерильной водопроводной воды. Наблюдения показали, что размеры выросших в контрольных и опытных чашках бактериальных колоний были примерно одинаковыми. Это дает основание полагать, что летучие выделения взятых актиномицетов в воде нерастворимы или степень их растворимости очень невелика.

Были также проведены опыты с *Act. griseus*, *Act. albus* и *Act. violaceus*, причем тест-бактерией служил *Azotobact. chroococcus* (штамм К). Эта бактерия выращивалась на крышках, на среде Эшби, в которую не вносилось энергетическое вещество. В опытных чашках, кроме азотобактера на крышках, на дне культивировались актиномицеты. В результате оказалось, что в отсутствие актиномицетов азотобактер не развивался. При совместном же культивировании с каждым из актиномицетов, взятым в отдельности, наблюдался его рост, но только медленный и слабый. При этом ускорялась пигментация колоний и усиливалось слизеобразование. Из полученных данных видно, что летучие вещества, выделяемые указанными актиномицетами, могут служить для азотобактера источником углерода и энергии, хотя и не полноценным.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступило  
8 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Г. Холодный, ДАН, 41, № 9, 416 (1943). <sup>2</sup> Н. Г. Холодный, ДАН, 43, № 2, 75 (1944). <sup>3</sup> Б. П. Токин, Фитонциды, М., 1951. <sup>4</sup> В. И. Билай, Микробиология, 25, в. 4, 458 (1956). <sup>5</sup> Н. А. Красильников, Лучистые грибки и родственные им организмы (*Actinomycetales*), Изд. АН СССР, 1938.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

С. З. КАУФМАН

**ЗАВИСИМОСТЬ РЕГЕНЕРАЦИИ СЦИФИСТОМЫ СЦИФОМЕДУЗЫ  
CYANEA CAPILLATA ОТ СТАДИИ ЕЕ РАЗВИТИЯ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 25 III 1957)

Проблеме зависимости характера регенерации от стадии онтогенеза посвящена обширная литература. Однако работы по этому вопросу, выполненные на беспозвоночных, и в частности, на личинках сцифомедуз, немногочисленны. Можно назвать исследование Попова<sup>(3)</sup>, в котором рассматриваются регенеративные возможности разных уровней тела сцифистомы *Aurelia aurita*, и работу Берилла<sup>(4)</sup> по исследованию регулятивных явлений в сцифистоме того же вида медузы. Между тем исследования личиночных стадий низших беспозвоночных могут представить интерес и для понимания зависимости характера регенерации от стадии онтогенеза.

Работа проводилась в августе-сентябре 1948 г. на Гридинской биологической станции (Белое море). Объектом исследования послужили сцифистомы *Cyanea capillata* (syn. *Cyanea artica*). Для опытов сцифистомы выводились в чашках Петри с морской водой из планул, извлекаемых из карманчиков ротовых лопастей самок *C. capillata*. Планулы, проплавав в воде от двух до шести суток, прикреплялись аборальным полюсом к стенкам сосуда или к поверхностной пленке воды и превращались в сцифистому. Инкапсуляции планул, которую наблюдал Мек Меррич<sup>(10)</sup> и в одном случае Гайд<sup>(9)</sup>, мы не констатировали. Количество щупалец у сформированной сцифистомы колеблется от 12 до 20. Зрелые сцифистомы снабжены длинной тонкой ножкой, состоящей из узкого клеточного тяжа с зоохлореллами, окруженного прозрачной бесклеточной гипотекой. Такие же ножки образовывались и у сцифистом, происшедших путем почкования. Эта своеобразная ножка в литературе описана не была. Ее морфологическое и физиологическое назначение остается пока неясным.

Сцифистомы осторожно отделялись от субстрата и тонкой пипеткой переносились на пластинку органического стекла. Разрез производился под лупой. Сцифистомы разрезались в поперечном направлении на две по возможности равные части и помещались в солонки. Рана закрывалась через 15—20 мин. после операции.

Нами нередко наблюдалось, что сцифистомы или отрезанные ее части могли активно плавать в солонке при помощи ресничек. Половины разрезанной сцифистомы, проплавав некоторое время, или оседали на дно, или прикреплялись к поверхностной пленке воды и регенерировали недостающую часть. Отрезанные щупальцы, активно плавая при помощи ресничек, округлялись, принимая вид планулы, но, проплавав день-два, погибали. Нам ни разу не приходилось наблюдать восстановление сцифистомы из отрезанного щупальца.

В опыте принимались во внимание лишь аборальные части разрезанной сцифистомы. Оперированные и контрольные сцифистомы содержались в одинаковых условиях. Смена воды производилась каждое утро. Заметим, что сцифистомы *Cyanea capillata* из-за малых размеров и темной пигментации представляют собой неудобный объект для наблюдений за регенерацией.

Было произведено четыре серии опытов, соответственно четырем жгу, условно выделенным нами стадиям развития сцифистомы. К I стадии мы относим сцифистом, не образовавших еще щупалец. Ко II стадии — сцифистом, имеющих по 4 щупальца. К III стадии — имеющих по 8 щупалец. К IV — с 12 щупальцами. Для каждой серии опытов и для контроля брались 50—60 сцифистом. Гистологически процесс регенерации прослежен не был. Ежедневно в каждой серии опытов и в контроле отмечалось число экземпляров, имеющих то или иное количество щупалец. В качестве показателя

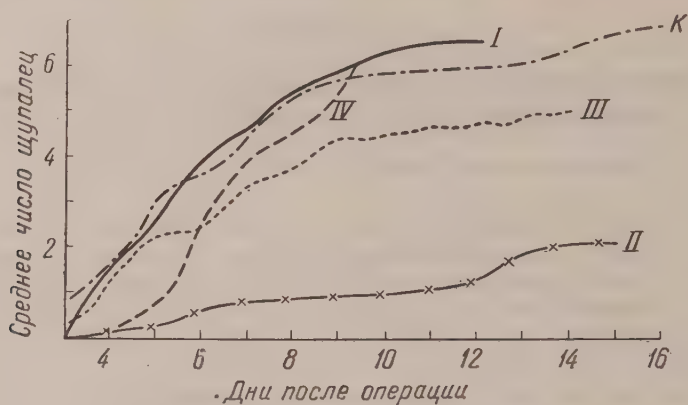


Рис. 1. Кривые скорости регенерации при операциях на разных стадиях развития сцифистомы *S. capillata*: I—IV—серии опытов (соответственно стадии развития), K — контроль (неоперированные сцифистомы)

зателя скорости регенеративного процесса было взято среднее арифметическое число щупалец, регенерировавших в каждой серии опыта на данный день после операции. Эта величина определялась путем суммирования всех щупалец, регенерировавших к данному дню после операции и деления полученной суммы на общее число экземпляров.

Таким образом были получены цифры, дающие возможность количественно сравнивать между собой скорость регенерации на разных стадиях развития сцифистомы. Течение регенерации в разных сериях опыта изображено на рис. 1.

I стадия характерна тем, что в прикрепившейся плануле начинаются морфологические преобразования, в первую очередь прорыв ротового отверстия. Интенсивность регенеративного процесса при операциях на этой стадии имеет самые высокие показатели: темп регенерации даже несколько выше, чем скорость развития щупалец у нормально развивающихся сцифистом. Возможно, что это следует связать с ускоренным прикреплением планулы *Suapea capillata* после отрезания от нее ее задней половины<sup>(1)</sup>. Не исключена возможность, что отрезание от планулы задней части не только ускоряет ее прикрепления, но и до некоторой степени интенсифицирует и ее последующий морфогенез.

После операций на I стадии развития за все время опыта погибало 7% сцифистом. Кривая темпа регенерации сцифистом, находящихся на II стадии развития, вызывает наибольший интерес. Скорость регенеративного процесса после операций на сцифистомах с 4 щупальцами, самая низкая. На 12 день постановки опыта цифры, выражающие скорость регенерации, были в четыре раза меньше, чем таковые в других сериях опытов. Начиная с 4 дня после операции среднее число щупалец у регенератов в I, III и IV сериях опытов было больше единицы, но во II серии эти числа выражались до 12-го дня после операции дробями, меньшими единицы. В отличие от круто поднимающихся кривых, отражающих течение регенерации в I, III и IV сериях опытов, кривая II серии имеет весьма незначительный



подъем. Таким образом, на стадии 4 щупалец регенерация встречает препятствия, тормозящие ее течение. 35% сцифистом, оперированных на этой стадии развития, погибло.

На стадии 8 щупалец происходит рост и развитие уже ранее образовавшихся органов, что еще несколько продолжает тормозить течение регенеративного процесса (III серия). Смертность после операций на этой стадии составляет 12%.

Стадия 12 щупалец соответствует уже вполне развившейся сцифистоме, готовой к бесполому размножению, и понятно, что кривые этой стадии почти не отличаются от таковых контроля. Смертность в этой (IV) серии опытов, как и в контроле, равна нулю.

Периоды эмбриогенеза, характеризующиеся наибольшей чувствительностью к повреждающим факторам, называют критическими периодами развития.

Светлов (<sup>4-6</sup>, <sup>11</sup>) в ряде исследований показал, что снижение регенеративного эффекта у эмбрионов совпадает с повышенной повреждаемостью, т. е. одно и другое характерно для критических периодов. Он предположил также, что бурное течение морфогенетических процессов тормозит регулятивную деятельность. Это подтверждено также Шаровым (<sup>7</sup>), Муртази (<sup>2</sup>) и др.

Наличие пониженной регулятивной деятельности и высокого летального эффекта у сцифистомы, находящейся на стадии развития с 4 щупальцами, позволяют заключить, что это — критический период ее развития. Морфологически же для стадии 4 щупалец характерны интенсивные морфогенетические процессы. Как показала Гайд (<sup>9</sup>), на стадии 4 щупалец у сцифистомы *Suanea capillata* происходит образование почти всех ее органов: желудочных карманов, септ с септальными воронками, мускульных тяжей и тениолей. Совпадение резкой заторможенности регенерации на стадии 4 щупалец и насыщенность этой стадии морфогенетическими процессами позволяет предположить между этими явлениями связь. Таким образом, и в нашем случае наблюдается совпадение во времени резкой заторможенности регулятивной деятельности развивающейся сцифистомы, ее максимальной повреждаемости и периода ее наиболее интенсивного органогенеза. По-видимому, подмеченная Светловым связь между регулятивной деятельностью и особенностями морфогенеза в кристаллические периоды развития представляет собой широко распространенное явление.

Институт экспериментальной медицины  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
22 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> З. С. Кауфман, ДАН, **110**, № 3 (1956). <sup>2</sup> Ф. Ф. Муртази, Диссертация, ЛГУ, 1940. <sup>3</sup> В. К. Попов, Тр. Крымск. н.-исслед. инст., **2**, в. 2 (1929). <sup>4</sup> П. Г. Светлов, Тр. Лаб. exper. зоол. и морфол. животн. АН СССР, **3** (1934). <sup>5</sup> П. Г. Светлов, Тр. Лаб. exper. зоол. и морфол. животн. АН СССР, **4** (1935). <sup>6</sup> П. Г. Светлов, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **16**, 2 (1937). <sup>7</sup> И. И. Шаров, Тр. Лаб. exper. зоол. и морфол. животн. АН СССР, **3** (1934). <sup>8</sup> N. Y. Berrill, Biol. Rev., Cambridge, **24**, 4 (1949). <sup>9</sup> J. H. Hyde, Zs. f. wiss. Zool., **58** (1894). <sup>10</sup> Mc Murrich, The Am. Natur., **25**, № 291 (1891). <sup>11</sup> P. G. Svetlov, Roux'Arch., **136**, 4 (1934).



Л. П. ДОБРОХОТОВА

## ВЛИЯНИЕ МЕТИЛТИОУРАЦИЛА НА ШОКОВО-ГЕМОРРАГИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ, РАЗВИВАЮЩИЕСЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ НЕРВНОЙ ТРАВМЫ

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 30 III 1957)

В лаборатории патофизиологии высшей нервной деятельности МГУ под руководством Л. В. Крушинского начато изучение шоковых состояний, полученных под влиянием исключительно функционального травмирования нервной системы у крыс. Шоковые состояния при этом являются следствием резкого нервного возбуждения, выражающегося интенсивной двигательной реакцией животных, часто сопровождающейся эпилептиформными припадками, в ответ на звук электрического звонка\*.

Под влиянием травмирования животных звуковым раздражителем в течение  $1\frac{1}{2}$  мин. возникает сильное возбуждение, вслед за которым наступает резкое падение кровяного давления. По данным А. П. Стешенко, кровяное давление снижается до 48 мм рт. ст.

В период нанесения более продолжительной нервной травмы (до 15—20 мин.) прерывистыми раздражителями развивается запредельное торможение, которое выражается в искажении ответных двигательных реакций животных на сильные и слабые раздражители. При этом у значительного числа крыс наблюдаются симптомы глубокого нервного поражения, выражающиеся в парезах, параличах, нистагах, слезотечениях, арефлексиях и др.

Применение сильного раздражителя после непродолжительного перерыва (3—10 мин.) вызывает резкую вспышку возбуждения, которое у 12% животных заканчивается смертью вследствие мозговых геморрагий, осуществляемых путем диапедеза.

При анализе условий, приводящих к развитию шоково-геморрагических состояний, нами <sup>(1)</sup> было установлено, что в возникновении данной патологии ведущее значение имеет уровень возбудимости нервной системы, и доказана роль запредельного торможения в предохранении развития мозговых геморрагий.

Проведенные исследования показали, что в возникновении мозговых геморрагий, получаемых в результате нервного травмирования животных, значительная роль принадлежит железам внутренней секреции. Установлено, что самцы гибнут в два раза чаще, чем самки. Кастрация самцов предохраняет от указанной патологии. Паратиреоидэктомия значительно увеличивает частоту летальных исходов при развитии шоково-геморрагических состояний.

Ведущее значение в патогенезе шоково-геморрагических состояний принадлежит щитовидной железе <sup>(2)</sup>. На большом экспериментальном материале установлено, что предварительная гипертиреозидизация (введением тиреоидина) оказывает чрезвычайно большое влияние на количество смертей при нервном травмировании животных. Как показали опыты, гибель гиперти-

\* В опытах используются лабораторные крысы, высокочувствительные к звуковым раздражителям.

реоидизированных крыс в восемь раз превышает смертность контрольных животных. При этом симптомы глубоких нервных поражений у гипертиреоидизированных животных выражаются значительно чаще и ярче, чем у контрольных крыс.

Описанный факт представляет значительный интерес для клиники и физиологического понимания причин возникновения шоковых состояний, а потому заслуживает детального изучения.

Для доказательства специфической роли щитовидной железы в смертельных исходах шоково-геморрагических состояний поставлена специальная серия опытов, с введением животным антитиреоидного вещества — метилтиоурацила.

В эксперименте использовались лабораторные крысы, главным образом самцы. Всего исследовано 205 животных. Опытным крысам ежедневно в течение 10—14 дней вводился метилтиоурацил в дозах от 12 до 60 мг каждой, после чего животные подвергались нервному травмированию. Испытание животных производилось по стандарту, описанному в предыдущей работе <sup>(1)</sup>.

О влиянии введения метилтиоурацила на гибель крыс под влиянием нервной травмы, вызываемой действием сильного звукового раздражителя, можно сделать заключение по следующим данным:

	Число крыс в опыте	Число погибших крыс
Введение метилтиоурацила	100	6 (6,0%)
Контроль	105	17 (16,2%)

Мы видим, что у животных, получавших метилтиоурацил, под влиянием нервной травмы количество смертельных исходов в 2,7 раза меньше, чем в контрольной группе. При макроскопическом исследовании мозга погибших крыс\* установлено наличие ярко выраженных кровоизлияний в опытной группе у 40,0%, а в контрольной — у 68,8% погибших животных.

Необходимо отметить, что в период испытаний состояние животных контрольной группы было более тяжелым, по сравнению с крысами, получавшими метилтиоурацил. Так, двигательные нарушения (параличи, парезы, нарушения координации движений) в опытной группе наблюдались у 31,3% животных, а в контрольной — у 54,3%. Статистическая оценка указанных показателей показала, что разница в обеих группах в 4,8 раза превышает вероятную ошибку, т. е. является совершенно достоверной.

Таким образом, путем введения антитиреоидного вещества — метилтиоурацила — удастся уменьшить смертность животных, находящихся в шоково-геморрагическом состоянии (полученном под влиянием нервной травмы), более чем в два раза; одновременно значительно снижается количество нервных поражений, проявляющихся в двигательных нарушениях.

Проведенные опыты показывают функциональное значение щитовидной железы при развитии шоково-геморрагических состояний и указывают на принципиальную возможность использования антитиреоидных препаратов для предохранения развития шоково-геморрагических состояний.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. В. Крушинский, Л. П. Пушкарская, Л. Н. Молодкина, Вестн. МГУ, № 12, 25 (1953).

\* По техническим причинам макроскопическому исследованию подвергнуто в опытной группе 5 крыс, в контрольной 16.

Н. И. НЕЗЛИНА

**РОЛЬ КОРЫ БОЛЬШИХ ПОЛУШАРИЙ ГОЛОВНОГО МОЗГА  
У СОБАК В ВОССТАНОВЛЕНИИ ФУНКЦИЙ, НАРУШЕННЫХ  
В РЕЗУЛЬТАТЕ ПОЛОВИННОЙ ПОПЕРЕЧНОЙ ПЕРЕРЕЗКИ  
СТВОЛА ГОЛОВНОГО МОЗГА НА УРОВНЕ ВАРОЛИЕВА МОСТА**

*(Представлено академиком Л. С. Штерн 6 IV 1957)*

На основании большого и разнообразного экспериментального материала Э. А. Асратян (<sup>1</sup>) развил основные положения новой эволюционной теории приспособительных явлений. Им и его сотрудниками было показано, что компенсаторные приспособления, представляющие собой сложный синтез многообразных взаимодействующих в организме, и в особенности в нервной системе, процессов, осуществляются при участии различных этажей центрально-нервной системы. Это участие зависит от глубины нанесенного повреждения и от степени сложности возникающих при этом функциональных нарушений. Незначительные повреждения, сопровождающиеся малозаметными нарушениями функций, компенсируются быстро, и эта компенсация может произойти за счет нижних этажей центральной нервной системы. Повреждения значительной глубины вызывают серьезные нарушения, и для восстановления нарушенных функций необходимо уже наличие верхних этажей центральной нервной системы.

Было также установлено, что в филогенетическом ряду степень участия различных отделов центральной нервной системы в процессах компенсации различна: чем ниже стоит животное в эволюционном ряду, тем меньшую роль играют верхние этажи центральной нервной системы в компенсаторных приспособлениях; у вышестоящих животных значение верхних этажей центральной нервной системы увеличивается, и у высших позвоночных кора головного мозга в процессах компенсации приобретает значение решающего фактора. При выяснении роли различных этажей центральной нервной системы в компенсации нарушенных функций существенным является изучение последствий удаления коры больших полушарий у собак, имеющих различные повреждения центральной нервной системы.

Ранее нами (<sup>2</sup>) было показано, что половинная поперечная перерезка ствола головного мозга на уровне варолиева моста у собак вызывала глубокие нарушения локомоторных и опорных функций: парез конечностей противоположной стороны, искривление туловища в эту же сторону, преобладание тонуса экстензоров на левых и тонуса флексоров на правых конечностях и автоматические подергивания правых конечностей. Кроме двигательных нарушений наблюдалось понижение болевой, температурной и проприоцептивной чувствительности на противоположной перерезке стороне; проприоцептивная чувствительность, насколько можно было заметить, нарушалась также и на стороне перерезки.

В течение 2—3 мес. происходило почти полное восстановление нарушенных функций, так что внешне оперированные животные ничем не отличались от здоровых собак. Некоторые нарушения в локомоции наблюдались только при выполнении ими более сложных движений, чем ходьба.

В настоящей работе была сделана попытка изучить последствия удаления коры одного полушария головного мозга у собак после односторонней поперечной перерезки ствола головного мозга на уровне варолиева моста.



У собак после возможно полного восстановления нарушенных функций, вызванных половинной поперечной перерезкой мозгового ствола с левой стороны (операция I), удалялась кора правого полушария головного мозга (операция II). Семь собак, удачно перенесших эту операцию, находились под наблюдением длительное время (до 7,5 мес.).

У всех собак после II операции исчезали компенсаторные приспособления, развившиеся после I операции. Оперированные животные снова теряли способность стоять и ходить; первые попытки подняться отмечались у них только к 8—11 дню после операции. Со 2—3 дня после II операции у собак, как и после I операции, появлялись автоматические подергивания правой задней конечности, усиливающиеся при действии резких звуков и прикосновения к животному. У всех собак после удаления коры одного полушария большого мозга отмечалось такое же перераспределение тонуса мышц сгибателей и разгибателей конечностей, как это наблюдалось после I операции: на левых конечностях, главным образом на левой задней конечности, преобладал тонус разгибателей, на правых, и особенно на правой задней, — сгибателей, вследствие чего левые конечности были вытянуты, а правые — согнуты. Можно было также отметить, что туловище оперированных животных в первые дни после операции изгибалось в правую сторону.

Удаление коры правого полушария вызывало изменение рефлекторной возбудимости конечностей стороны, одноименной удаленному полушарию. Порог рефлекторного возбуждения сгибательного рефлекса правых конечностей понижался на 2—4 см расстояния катушек. Можно было отметить также нарушение проприоцептивной чувствительности на левой стороне.

С течением времени происходило повторное восстановление функций, нарушенных вследствие удаления коры правого полушария большого мозга. Через 2 недели после операции собаки уже могли ходить. Сначала движения конечностей, особенно левых, были неточными, плохо координированными, левая передняя конечность часто подворачивалась в дистальном суставе и ставилась на тыльную сторону. Тяжесть тела в этот период неравномерно распределялась между правыми и левыми конечностями, и нагрузка на левые конечности была больше, чем на правые. Автоматические подергивания правой задней конечности постепенно затихали и через 2—3 недели после операции становились настолько незначительными, что их трудно было заметить. Через 4—6 недель после операции моторика животных восстанавливалась настолько, что собаки могли хорошо ходить: походка становилась более ровной, обе левые конечности ставились правильно, падения были крайне редкими. Но полного восстановления нарушенных функций после удаления коры правого полушария большого мозга не наступало. Даже через 7 $\frac{1}{2}$  мес. после II операции движения задних конечностей оставались несколько несовершенными, животные хромали на левую заднюю лапу, совсем не могли прыгать и бегать, при быстрой ходьбе задние конечности заплетались, и собаки падали. Тонус разгибателей на левой задней конечности и сгибателей на правой задней оставался значительно повышенным. Восстановления чувствительности также нельзя было отметить.

Таким образом, удаление коры правого полушария у собак, достигших предельного уровня восстановления функций после гемисекции ствола головного мозга слева на уровне варолиева моста, вызывало вторичное нарушение двигательных и чувствительных функций. С течением времени происходила повторная компенсация нарушенных функций, но полного восстановления не наступало даже через длительное время после операции

Физиологическая лаборатория  
Академии наук СССР

Поступило  
4 IV 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. А. Асратян, Физиология центральной нервной системы, М., 1953.  
Н. И. Незлина, ДАН, 112, № 6 (1957).



Э. М. ПЛИСЕЦКАЯ

К ВОПРОСУ О ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ  
ГЛАДКОЙ МУСКУЛАТУРЫ КИШЕЧНИКА  
ХОЛОДНОКРОВНЫХ ПОЗВОНОЧНЫХ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 28 III 1957)

С целью исследования функциональных изменений, претерпеваемых в процессе филогенеза позвоночных гладкой мускулатурой, а также ее иннервацией, в настоящей работе изучались некоторые свойства нервно-мышечного прибора нижнего отдела кишечника у представителей разных классов холоднокровных позвоночных.

Роль вегетативной иннервации в двигательной функции задней кишки исследовалась у костистых рыб (щука — *Esox lucius*) и бесхвостых амфибий (травяная и озерная лягушки — *Rana temporaria* и *R. ridibunda*); реактивность гладкой мускулатуры того же органа к ряду фармакологических агентов испытывалась у костистых рыб (щука, окунь, карась, плотва — *Esox lucius*, *Perca fluviatilis*, *Carassius carassius*, *Rutilus rutilus*), хвостатых и бесхвостых амфибий (тритон — *Triturus vulgaris*, лягушка — *Rana temporaria*, *Rana ridibunda*) и рептилий (болотная и степная черепахи — *Emys orbicularis*, *Testudo horsfieldi*).

По данным Янга (<sup>4,5</sup>), у костистых рыб отсутствует сакральный отдел парасимпатической нервной системы, и мускулатура нижней части кишечника иннервируется, по-видимому, только симпатическими волокнами. Сакральная парасимпатическая иннервация возникает впервые у амфибий, причем парасимпатические волокна проходят в составе передних корешков спинномозговых нервов, начиная с 9-го или в редких случаях с 8-го (<sup>2,3</sup> и др.).

**Методика.** Щуки, окуни и плотва доставлялись с живорыбной базой и использовались в эксперименте в тот же день; караси, которых мы использовали в опытах, содержались в лаборатории в аквариумах в течение 3—14 дней; тритоны, лягушки и черепахи были и свежепойманные и уже содержавшиеся то или иное время в лаборатории.

В опытах с раздражением нервов обездвиживание рыб достигалось закреплением их спиной вниз в специальном станке с металлическими ребрами. Жабры омывались непрерывным током воды. Лягушки обездвигивались разрушением центральной нервной системы, а в опытах с раздражением передних корешков спинномозговых нервов — подкожным введением кураре (0,2—0,4 см<sup>3</sup> 0,1% раствора) или удалением головного мозга. У животных вскрывалась брюшная полость и обнажался кишечник. Задняя кишка отграниченная у щуки от средней, отрезалась от нее и прошивалась ниткой (constrictor и cloaca) (<sup>1</sup>) отделялась от тонкого кишечника, тоже прошивалась ниткой и соединялась с миографом. Раздражение симпатической цепочки, лежащей у щуки непосредственно около позвоночника, производилось на уровне 21—23-го позвонков (выше этого уровня цепочка перерезалась). У лягушки перерезка осуществлялась выше 4-го симпатического узла и раздражался участок между 4-м и 5-м узлами. При работе с 7-м и 10-м

передними корешками у лягушки вскрывался спинномозговой канал, корешки брались на лигатуры и перерезались возможно ближе к месту их отхождения от спинного мозга.

Симпатическая цепочка или периферический отрезок переднего корешка укладывались на платиновые электроды с межполюсным расстоянием 1—2 мм; раздражение, длительность которого была для парасимпатических нервов от 15 до 30 сек., для симпатических нервов рыбы от 5 до 60 сек., а лягушки от 30 до 120 сек., производилось с помощью индукционной катушки при 3-вольтовом аккумуляторе в первичной цепи.

Во время экспериментов органы и нервные волокна увлажнялись физиологическим раствором Шюллера для холоднокровных ( $\text{NaCl}$  6,5;  $\text{KCl}$  0,2;  $\text{CaCl}_2$  0,2;  $\text{NaHCO}_3$  0,1;  $\text{MgCl}_2$  0,1;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,05 на 1 л дистиллированной воды).

В опытах с изолированными органами задняя кишка (у черепах иногда продольная полоска, вырезанная из задней кишки) помещалась в стеклянный сосуд с солевым раствором Шюллера; нижний конец препарата укреплялся ниткой к крючку, впаянному в стенку сосуда, верхний соединялся с легким миографом.

Реакция гладкой мускулатуры задней кишки на раздражение нервов. У щук до раздражения нервов двигательная активность задней кишки отсутствовала или была выражена слабо; у лягушек наблюдались регулярные сокращения, сила, частота и длительность которых варьировали у разных животных.

Рис. 1. Реакция гладкой мускулатуры задней кишки щуки на одновременное раздражение правого и левого симпатических стволов: *а* — кинограмма сокращений мускулатуры, *б* — отметка раздражений (расстояние катушек 12 см, 15 сек.), *в* — отметка времени — 1 мин.

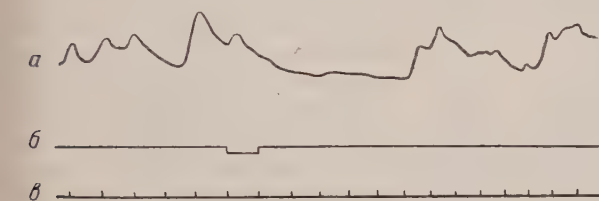


Рис. 2. Реакция гладкой мускулатуры задней кишки озерной лягушки на раздражение левого симпатического ствола. Обозначения те же, что и на рис. 1 (расстояние катушек 12 см, раздражение 60 сек.)

длительное 1—3 мин. (рис 1). Латентный период достигал в некоторых опытах 30 сек.

Стимуляция симпатической цепочки лягушки приводила к постепенному понижению тонуса, сопровождавшемуся ослаблением или полным прекращением движений (рис. 2). Через 2—7 мин. после окончания раздражения тонус возвращался к исходному состоянию. В 32 случаях из 74 торможению предшествовало сокращение мускулатуры различной силы. При раздражении 7-х передних корешков, содержащих симпатические волокна (<sup>2,3</sup>), наблюдались реакции такого же типа, как и при стимуляции цепочки. Латентный период ответа на раздражение симпатических волокон лягушки равнялся 1—50 сек., порог раздражения был 9—20 см расстояния катушек.

Стимуляция 9-х и 10-х передних корешков, содержащих парасимпатические волокна, вызвала резкое сокращение мускулатуры задней кишки лягушки с несколько более плавным спуском кривой, заканчивавшееся в течение 1—2 мин. Латентный период сократительного ответа равнялся 1—10, реже 20—30 сек., порог раздражения соответствовал 12—19 см расстояния катушек. Стимуляция 8-х передних корешков, как правило, была неэффективной.

Реакции гладкой мускулатуры задней кишки на фармакологические вещества. Самые слабые авто-

матические сокращения гладкой мускулатуры наблюдались у щук, наиболее выраженные — у лягушек и болотных черепах.

В экспериментах употреблялись следующие фармакологические вещества: адреналин в концентрациях  $10^{-11}$ — $10^{-5}$ , ацетилхолин и прозерин  $10^{-9}$ — $10^{-4}$ , ареколин  $10^{-8}$ — $10^{-4}$ , пилокарпин  $10^{-8}$ — $10^{-5}$ , атропин  $10^{-10}$ — $10^{-5}$ .

Адреналин оказывал тормозное влияние на мускулатуру задней кишки рыб, лягушек и черепах. Реакция выражалась в более или менее значитель-



Рис. 3. Тормозное влияние адреналина (концентрация  $10^{-6}$ ) на мускулатуру задней кишки травяной лягушки. Левая стрелка — начало действия адреналина. Правая стрелка — отмывание препарата. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1

ном понижении тонуса и в полном прекращении движений, если они до этого имели место в чистом солевом растворе (рис. 3). У лягушек в 19 опытах из 144 при погружении препарата в раствор пороговых концентраций адреналина торможению предшествовало сокращение, или же автоматические

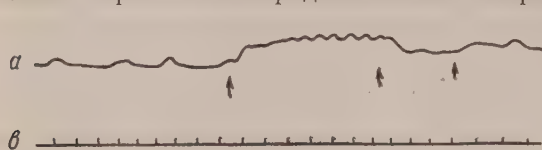


Рис. 4. Возбуждающее влияние ареколина (концентрация  $10^{-5}$ ) на мускулатуру задней кишки тритона и снятие эффекта добавлением атропина (концентрация  $10^{-7}$ ). 1-я стрелка — начало действия ареколина, 2-я стрелка — добавление атропина, 3-я стрелка — отмывание препарата. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1

движения возобновлялись во время действия адреналина. Пороговая концентрация адреналина для мускулатуры лягушки и черепах равнялась  $10^{-8}$ — $10^{-7}$ , для рыб и тритонов  $10^{-7}$ — $10^{-6}$ . На мускулатуре тритонов адреналин в концентрациях  $10^{-7}$ — $10^{-5}$  испытывался 69 раз; из этого числа проб 30 дали тормозный эффект, 13 — понижение тонуса с продолжавшимися со-

кращениями или постепенное повышение тонуса и некоторое усиление сокращений, а в 26 пробах эффект отсутствовал.

Ацетилхолин, ареколин и пилокарпин оказывали стимулирующее влияние на гладкую мускулатуру задней кишки всех исследованных животных. Реакция на парасимпатомиметические вещества в пороговых концентрациях выражалась в одном быстро заканчивавшемся сокращении или учащении автоматических движений. Применение более концентрированных растворов вызывало разнообразные моторные ответы, чаще всего проявлявшиеся в повышении, а затем постепенном снижении тонуса с сокращениями или без них (последнее особенно характерно для мускулатуры щуки). В ряде опытов мускулатура лягушек реагировала на погружение в ареколин или пилокарпин только усилением и учащением автоматической ритмики без заметного повышения тонуса. Эффект от ацетилхолина быстро исчезал при однократном отмывании препарата, после применения ареколина или пилокарпина обычно приходилось производить многократные смены солевого раствора. Пороговые концентрации ацетилхолина и ареколина для мускулатуры рыб, лягушек и черепах равнялись  $10^{-8}$ — $10^{-7}$ , пилокарпина  $10^{-7}$ — $10^{-6}$ . Для мускулатуры тритонов пороговыми концентрациями парасимпатомиметических веществ были  $10^{-6}$ — $10^{-5}$ . Латентный период при действии ацетилхолина, ареколина и пилокарпина колебался от препарата к препарату, являясь наиболее длительным для пилокарпина — до 1,5 мин.



Прозерин в концентрациях  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  вызывал у рыб, лягушек и черепах постепенное или резкое повышение тонуса мускулатуры кишечника с сокращениями, сохранявшимися или даже усиливавшимися в течение всего времени действия вещества. После однократной смены раствора тонус быстро снижался. В концентрациях  $10^{-7}$ — $10^{-5}$  (у черепах и окуней  $10^{-6}$ ) прозерин потенцировал эффект ацетилхолина, взятого в концентрации  $10^{-9}$ — $10^{-6}$ .

Атропин от  $10^{-10}$  до  $10^{-6}$  обычно не влиял на тонус и автоматические сокращения кишечника, хотя в некоторых случаях вызывал кратковременное урежение и ослабление движений. Возбуждающее действие ацетилхолина, ареколина, пилокарпина могло быть предотвращено 20—30-минутным погружением препарата в раствор атропина или снято введенным атропином в солевой раствор, содержащий парасимпатомиметическое вещество (рис. 4). Этот эффект достигался в опытах с кишечником рыб при концентрациях атропина в 100—1000 раз меньших, чем применявшиеся концентрации ацетилхолина, ареколина и пилокарпина, и в 10—100 раз меньших в опытах с кишечником тритонов, лягушек и черепах.

Институт эволюционной физиологии  
им. И. М. Сеченова

Поступило  
26 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. В. Терентьев, Лягушка, М., 1950, стр. 218. <sup>2</sup> W. H. Gaskell, J. Physiol., **7**, 1, 1 (1886). <sup>3</sup> I. N. Langley, L. A. Orbeli, J. Physiol., **41**, 5, 450 (1910—1911). <sup>4</sup> I. Z. Young, Quart. J. Microscop. Sci., **74**, 491 (1931). <sup>5</sup> I. Z. Young, Proc. Roy. Soc., **120**, ser. B, 303 (1936).

В. Г. ГНЕЗДИЛОВ

ХОМЯК (*MESOCRICETUS AURATUS*) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ  
ОКОНЧАТЕЛЬНОЙ ХОЗЯИН ЛЕНТЕЦА ШИРОКОГО  
(*DIPHYLLOBOOTHRIUM LATUM*)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 6 IV 1957)

Лентец широкий (*D. latum*) является паразитом с относительно большим кругом вторых промежуточных и окончательных хозяев. В естественных условиях промежуточными хозяевами, в которых встречаются плероцеркоиды этого паразитического червя, служат, как известно, различные пресноводные рыбы — щука, окунь, налим, ерш, форель, лосось, сиг, ряпушка, хариус, нериус и др.

Интересные биологические особенности плероцеркоидов рассматриваемого вида были выяснены опытами Е. Н. Павловского и В. Г. Гнездилова<sup>(2)</sup>, которые показали, что плероцеркоиды лентеца широкого обладают весьма широкими миграционными свойствами. Было установлено, что в экспериментальных условиях плероцеркоиды, введенные непосредственно в желудок, способны мигрировать через его стенку, оседать в брюшной полости и в некоторых внутренних органах многих животных: из земноводных — тритона, лягушки, жерлянки, аксолотля; из рептилий — геккона, ящерицы, змеи и др.; в естественных условиях эти виды животных никогда не бывают промежуточными хозяевами лентеца широкого, так как они не находятся в каких-либо биоценотических связях с основными, облигатными промежуточными хозяевами лентеца, и главное — не питаются рыбой. Таким образом, экспериментально было открыто существование многих видов вторых потенциальных промежуточных хозяев лентеца широкого.

Известно, что лентец относится к паразитам с относительно большим кругом окончательных хозяев. В числе последних значатся: человек, собака, шакал (*Canis aureus*), кошка, пума (*Felis concolor*), тигровая кошка (*Felis tigrina*), лисица (*Vulpes vulpes*), песец (*Vulpes lagopus*), белый медведь (*Ursus maritimus*), бурый медведь (*Ursus arctos*), обыкновенный тюлень (*Phoca vitulina*), кольчатая нерпа (*Phoca hispida*), белобрюхий тюлень (*Monachus albiventer*), морж (*Odobena rosmarus*), морской лев (*Eumetopias californianus*), выдра (*Lutra lutra*), дельфин (*Phocaena phocaena*) и домашняя свинья.

Все перечисленные виды в той или иной мере питаются рыбой и могут стать окончательными хозяевами лентеца широкого.

В целях выяснения существования потенциальных окончательных хозяев лентеца широкого среди видов животных, которые в естественных условиях никогда не питаются рыбой, мы подвергли заражению активными подвижными плероцеркоидами, извлеченными из свежих ершей, выловленных в реке Неве, следующих грызунов: двух кроликов, двух морских свинок, четырех белых лабораторных мышей и шестерых закавказских хомяков (*Mesocricetus auratus brandti* Nehr.).

Одному хомяку было скормлено 45 плероцеркоидов (путем введения их per os с молоком), другому 27, всем же остальным опытным животным,

в том числе и четырем хомякам, было скормлено по пять плероцеркоидов каждому.

У кроликов, морских свинок и белых мышей лентецы не развивались. Противоположные результаты были получены при заражении хомяков. Из шести взятых в опыт хомяков у пяти — на 13—15 день и у одного — на 18 день после заражения в кале появились яйца лентеца широкого. Яйца систематически выделялись на всем протяжении опытов, максимальная длительность которых достигала 75 дней. Хомяки в условиях эксперимента показали поголовную зараженность лентецом широким. Интересно отметить, что сроки развития лентецов до половозрелого состояния у хомяков совпадают со сроками их развития у человека и собак, у которых также в условиях эксперимента после заражения их плероцеркоидами яйца лентецов начинали выделяться через 13—15 дней.

Вскрытие хомяков было проведено в сроки от момента заражения через 27, 32, 41, 43, 72 и 75 дней.

Половозрелые лентецы обнаруживались в просвете кишечника, начиная от передней до задней трети тонкой кишки (рис. 1). Развитие лентецов происходило в 20—100% случаев. Так, у одного хомяка, зараженного 5 плероцеркоидами, на вскрытии оказались 5 лентецов с длиной стробил от 9 до 93 см. У другого хомяка найдено 9 лентецов, развившихся из числа 45 введенных плероцеркоидов, т. е. приживаемость паразитов в процессе развития достигала 20%. Длина стробил в этом случае варьировала от 4,5 до 42 см, а в среднем 23 см. У двух хомяков развилось по 2 лентеца из 5 введенных плероцеркоидов, т. е. приживаемость составила 40%. В одном опыте, длившемся 72 дня, на вскрытии хомяка лентецов не было обнаружено, несмотря

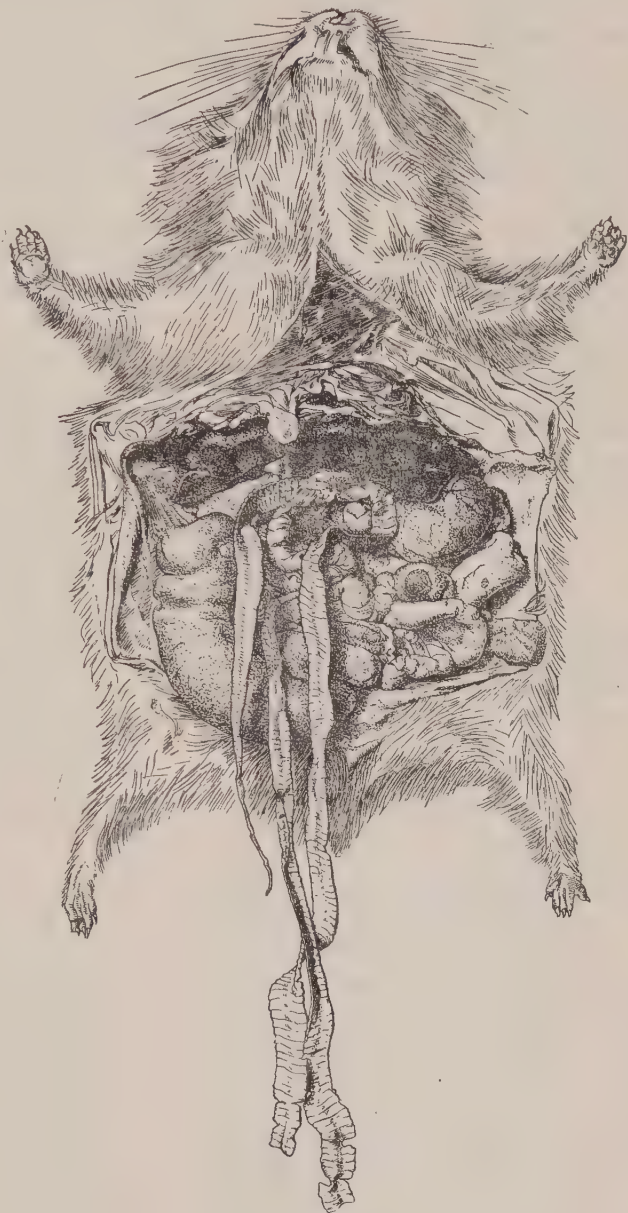


Рис. 1



на то, что на 18 день после заражения у этого хомяка в кале появились яйца лентеца, которые затем вскоре исчезли. Следует отметить, что у этого экземпляра хомяка при вскрытии в 12-перстной кишке было обнаружено два цепня *Catenotaenia cricetorum* <sup>(1)</sup> длиной 15 и 20 см. Более позднее появление яиц лентеца (на 18 день) у этого хомяка, а также отсутствие лентецов при вскрытии стоят, видимо, в связи с паразитированием другого вида ленточных червей в кишечнике хомяка и антагонистическими отношениями этих червей в составе паразитоценоза кишечника хозяина.

Проведенные опыты (на примере развития ленточной формы лентеца широкого) позволяют установить явление существования потенциальных окончательных хозяев (в наших опытах из числа грызунов). Однако эти виды млекопитающих в естественных условиях никогда не бывают окончательными хозяевами лентеца широкого по той причине, что не питаются свежими рыбой.

Опыты показали, что хомяки (*Mesocricetus auratus*) при скармливании им неповрежденных плероцеркоидов, могут становиться окончательными хозяевами лентеца широкого (*D. latum*); хомяки с большими удобствами, чем собаки, могут быть используемыми как модели для экспериментальных исследований.

Выявление потенциальных окончательных хозяев, которые из-за особенностей их образа жизни не могли стать в процессе филогенеза окончательными хозяевами паразитов, открывает новые возможности для более углубленного изучения биологии паразитов и эволюции паразитизма.

Военно-медицинская академия  
им. С. М. Кирова

Поступило  
15 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Д. Киршенблат, Уч. зап. ЛГУ, в. 19, 110 (1949). <sup>2</sup> Е. Н. Павловский, В. Г. Гнездилов, Тр. Воен.-мед. акад. им. С. М. Кирова, 19, 97 (1939). <sup>3</sup> Е. Н. Павловский, Тез. докл. 8 совещ. по паразитологическим проблемам, Изд. АН СССР, 1955, стр. 110—116.

# ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Том 114

## СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

### I. МАТЕМАТИКА

- Г. К. Антонюк.** Покрытие площадей для функций, регулярных в кольце . . . . . 263
- В. Г. Егоров.** Устойчивость решений периодических систем уравнений в полных дифференциалах . . . . . 11
- Ю. Ф. Коробейник.** Решение смешанной задачи методом Фурье для одной интегро-дифференциальной уравнения . . . . . 14
- С. Н. Левина.** О решении уравнения колебания на всей оси времен . . 18
- Ю. В. Линник.** О композиции вероятностных законов Гаусса и Пуассона . . . . . 21
- А. В. Малышев.** О распределении целых точек на четырехмерной сфере . . . . . 25
- Б. М. Перетягин.** О числе предельных циклов уравнений
- $$\frac{dy}{dx} = \frac{cx + dy + P(x, y)}{ax + by + Q(x, y)},$$
- где  $P(x, y)$  и  $Q(x, y)$  однородные полиномы  $n$ -й степени . . . . . 29
- Р. Э. Виноград.** О недостаточности метода характеристических показателей в применении к нелинейным уравнениям . . . . . 239
- С. А. Гельфер.** О максимуме конформного радиуса фундаментальной области двоякопериодической группы . . . . . 241
- А. А. Гольдберг.** Оценка суммы дефектов мероморфной функции порядка меньше единицы . . . . . 245
- А. Г. Костюченко.** О поведении собственных функций самосопряженных операторов . . . . . 249
- Н. Н. Красовский.** О периодических решениях дифференциальных уравнений с запаздыванием времени . . . . . 252
- Д. В. Беклемишев.** О сильно минимальных поверхностях риманова пространства . . . . . 256
- Ю. Г. Лумисте.** О геометрическом строении комплексно-аналитической поверхности  $V_{2n}$  в пространстве  $R_{2N}$  . . . . . 259
- Г. И. Натансон.** К теории приближения функций линейными комбинациями собственных функций задачи Штурма — Лиувилля . . . . . 263
- И. Р. Шафаревич.** О бирациональной эквивалентности эллиптических кривых . . . . . 267
- Н. С. Бахвалов.** Об одном способе приближенного решения уравнения Лапласа . . . . . 455
- Р. Э. Виноград.** Оценка скачка старшего характеристического показателя при малых возмущениях . . . . . 459
- А. И. Вольперт.** Исследование граничных задач для эллиптических систем дифференциальных уравнений на плоскости . . . . . 462
- А. Б. Драпкин.** Асимптотика собственных значений и функций одного класса эллиптических систем . . . . . 465
- В. К. Захаров.** Теоремы вложения для пространства с метрикой, порождающейся на прямолинейном участке границы области . . . . . 468
- Людмила Келдыш.** Преобразование монотонных неприводимых отображений в монотонно-открытые и монотонно-открытое отображение куба на куб большей размерности . . . . . 472
- Д. Е. Меньшов.** О предельных функциях тригонометрического ряда . . . . . 476
- В. Ф. Мячин.** О системе двух уравнений Брио и Букэ . . . . . 479
- Л. Д. Николенко.** Некоторые критерии неколебательности дифференциального уравнения четвертого порядка . . . . . 483
- В. С. Рогожин.** Один класс бесконечных систем линейных алгебраических уравнений . . . . . 486
- В. А. Рохлин и А. С. Шварц.** О комбинаторной инвариантности классов Понтрягина . . . . . 490
- С. С. Рышков.** К комбинаторной гомотопии гильбертова пространства . . . . . 494
- П. К. Суетин.** О многочленах ортогональных по гладкому контуру с дифференцируемым весом . . . . . 498
- Г. Ц. Тумаркин.** О поведении вблизи границы производных некоторых равномерно сходящихся внутри об-

ласти последовательностей аналитических функций . . . . .	502	П. И. Коваль. Об асимптотическом поведении решений линейных разностных и дифференциальных уравнений . . . . .	94
А. Халанай и Ш. Шандор. Теоремы типа Штурма для самосопряженных систем дифференциальных уравнений высшего порядка . . . . .	506	А. Н. Колмогоров. О представлении непрерывных функций нескольких переменных в виде суперпозиций непрерывных функций одного переменного и сложения . . . . .	95
Чэнь Чин-и. О теореме единственности решения смешанной задачи для систем линейных уравнений в частных производных . . . . .	508	В. П. Маслов. Вырождение при переходе от дискретного спектра к непрерывному и переход из квантовой механики в классическую . . . . .	95
В. И. Арнольд. О функциях трех переменных . . . . .	679	С. С. Рышков. Об одном классе непрерывных отображений некоторых бесконечномерных множеств . . . . .	96
В. М. Борок. Приведение эволюционной системы линейных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами к одному уравнению . . . . .	682	И. Я. Бакельман. Обобщенные решения уравнений Монжа — Ампера . . . . .	114
А. Г. Витушкин. Связь вариаций множества с метрическими свойствами дополнений . . . . .	686	Н. С. Бахвалов. О составлении уравнений в конечных разностях при приближенном решении уравнения Лапласа . . . . .	114
Д. Ф. Давиденко. К вопросу о решении разностным методом уравнения Лапласа с осевой симметрией. . . . .	690	В. М. Волосов. О решениях нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка с медленно изменяющимися коэффициентами . . . . .	114
В. К. Захаров. Первая краевая задача для уравнения эллиптического типа четвертого порядка, вырождающегося на границе области . . . . .	694	М. А. Евграфов и А. Д. Соловьев. Об одном классе обратимых операторов в кольце аналитических функций . . . . .	115
В. А. Ильин. О равномерной сходимости разложений по собственным функциям при суммировании в порядке возрастания собственных чисел . . . . .	698	М. И. Каргаполов. О факторизации $\pi$ -отделимых групп . . . . .	115
Ю. Г. Лумисте. О поверхностях $V_n$ с многомерными изотропными сопряженными направлениями в пространствах $R_N$ или $S_N$ . . . . .	702	П. П. Коровкин. О порядке приближения функций линейными положительными операторами . . . . .	115
И. М. Соболев. Многомерные интегралы и метод Монте-Карло . . . . .	706	С. Г. Крейн. О классах корректности для некоторых граничных задач	116
Г. Ц. Тумаркин. Об одновременном приближении в среднем комплекснозначных функций заданных на нескольких контурах . . . . .	710	В. И. Лебедев. Метод сеток для уравнений типа С. Л. Соболева . . . . .	116
И. Р. Шафаревич. Показатели эллиптических кривых . . . . .	714	С. Л. Соболев. Расширения пространств абстрактных функций, связанные с теорией интеграла . . . . .	117
Р. Г. Баранцев. Смешанная задача для уравнения $\psi_{\sigma\sigma} - K(\sigma) \psi_{\theta\theta} = 0$ с данными Коши на кривой $\theta = s(\sigma)$ . . . . .	919	В. М. Цодыкс. О множествах точек, где производная соответственно конечная и бесконечная . . . . .	117
А. Г. Витушкин. Некоторые оценки из теории табулирования . . . . .	923	С. Н. Черников. О группах с конечными классами сопряженных элементов . . . . .	117
Е. В. Вороновская. О равномерно наилучшем приближении полиномов . . . . .	927		
А. В. Ефимов. О приближении некоторых классов непрерывных функций суммами Фурье и суммами Фейера . . . . .	930		
В. Ф. Жданович. Решение методом Фурье несамосопряженных смешанных задач для гиперболических систем на плоскости . . . . .	934		
В. К. Захаров. Теоремы вложения для пространства с метрикой, вырождающейся в конечном числе внутренних точек ограниченной области	938		
В. И. Zubov. Исследование задачи об устойчивости для систем уравнений с однородными правыми частями	942		
В. В. Иванов. О применении метода моментов и «смешанного» метода к приближенному решению сингулярных интегральных уравнений . . . . .	945		
		II. МЕХАНИКА	
		К. Е. Егеров. Электрический метод определения касательных реакций по боковой поверхности замороженной в грунт нагруженной сваи . . . . .	3
		III. АЭРОДИНАМИКА	
		В. В. Струминский. Уравнения трехмерного пограничного слоя в сжимаемом газе для произвольной поверхности . . . . .	27
		IV. ГИДРОМЕХАНИКА	
		Б. В. Войцеховский. О спиновой детонации . . . . .	71
		Г. Г. Черный. Влияние малого затупления передней кромки профиля на его обтекание при большой сверхзвуковой скорости . . . . .	72
		Н. Н. Моисеев. О колебании тел, плавающих в водоеме ограниченных размеров . . . . .	118



## V. ГИДРАВЛИКА

- Г. К. Михайлов. О фильтрации в прямоугольной перемычке при весьма большой высоте капиллярного поднятия . . . . . 725
- М. П. Воларович, Н. В. Чураев и Б. Я. Минков. Исследование процесса фильтрации воды в торфе с помощью радиоактивных изотопов . . . . . 964

## VI. ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- Ю. А. Амензаде. Изгиб призматического бруса, ослабленного круговой полостью . . . . . 37
- С. Г. Петрова. О первой краевой задаче нелинейной теории упругости . . . . . 41
- Г. Н. Положий. О некоторых суммарных характеристиках напряженного состояния при изгибе призматических стержней . . . . . 45
- К. В. Соляник-Красса. К задаче об упругом равновесии тел вращения . . . . . 49
- М. З. Народецкий. Решение задач плоской теории упругости с помощью специальных функций . . . . . 729
- Д. И. Шерман. Об одной задаче теории упругости со смешанными однородными условиями . . . . . 733
- Н. Ф. Морозов. К нелинейной теории тонких пластин . . . . . 968

## VII. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Н. Н. Лебедев. Распределение электричества на тонком параболическом сегменте . . . . . 51
- С. А. Регирер. Диффузия вихревого слоя и теплообмен . . . . . 737
- М. Г. Белкина. Асимптотические представления сферических функций с азимутальным индексом  $m=1$  . . . . . 1185

## VIII. ФИЗИКА

- Э. Е. Вайнштейн и Ю. Н. Васильев. Влияние химической связи на тонкую структуру линий  $K\beta$ -группы рентгеновского эмиссионного спектра титана в некоторых соединениях . . . . . 53
- Ю. Я. Готлиб. К вопросу о вычислении фотоэластического коэффициента для полимеров . . . . . 57
- Г. А. Зайцев. Сдвиг уровней энергии частицы со спином  $1/2$  в кулоновском поле . . . . . 61
- А. П. Комар и Н. И. Кривко. Температурная зависимость  $g$ -фактора и времени релаксации при ферромагнитном резонансе для некоторых ферритов . . . . . 64
- В. А. Преснов и В. И. Гаман. О связи электрических свойств кристаллов с параметрами кристаллической решетки . . . . . 67
- Т. К. Ребане. Расчет анизотропии диамагнитной восприимчивости ароматических молекул по методу металлической модели молекулы . . . . . 70
- Г. В. Скоцкий. О влиянии силы тяжести на распространение света . . . . . 73

- Л. Д. Розенберг и Л. О. Макаров. О причинах вспучивания поверхности жидкости под действием ультразвука . . . . . 275
- Э. Е. Фрадкин и С. В. Измайлов. О допустимых преобразованиях уравнений для частиц с высшими спинами . . . . . 277
- В. Н. Баранский. Возбуждение в кварце колебаний гиперзвуковых частот . . . . . 517
- К. Л. Броуде, В. В. Еременко и Э. И. Рашба. Поглощение света кристаллами  $CdS$  . . . . . 520
- Б. С. Непорент и В. П. Клочков. Зависимость спектров поглощения паров органических соединений от концентрации . . . . . 524
- К. И. Розгачев и В. А. Фабрикант. О ступенчатом возбуждении атомов . . . . . 528
- Н. А. Черников. Релятивистский интеграл столкновений . . . . . 530
- Э. Е. Вайнштейн и Ю. Н. Васильев. Рентгеновские эмиссионные линии  $K\beta$ -группы титана в карбидах . . . . . 741
- Л. Н. Галкин и П. П. Феофилов. Люминесценция трехвалентного урана . . . . . 745
- В. Е. Гуль и Г. П. Крутецкая. Экспериментальное исследование зависимости скорости высокоэластического разрыва от скорости деформации образца . . . . . 973
- Ю. С. Леонов. Цинк-боратные фосфоры и их люминесцентные свойства . . . . . 976
- Ж. С. Такибасев. Зависимость частоты испускания ливневых частиц от атомного номера расщепляемого ядра . . . . . 980
- А. Г. Куликовский. К вопросу о пульсации плазменного шнура . . . . . 984
- И. М. Яворская. Колебания бесконечного газового цилиндра с собственной гравитацией в магнитном поле . . . . . 988
- Э. А. Аришштейн. К статистической теории кристаллизации . . . . . 1189
- Г. П. Боровикова и М. И. Корсунский. Линии  $L\beta_3$  и  $L\beta_4$  в спектре германия . . . . . 1192
- А. И. Захаров и О. П. Максимова. Влияние нейтронного облучения на мартенситное превращение . . . . . 1195
- А. Л. Картужанский. К количественному рассмотрению процесса образования скрытого фотографического изображения ионизирующими частицами . . . . . 1199
- В. Е. Лашкарев, Е. А. Сальков, Г. А. Федорус и М. К. Шейнкман. О форме спектрального распределения фотопроводимости монокристаллов  $CdS$  . . . . . 1203
- Г. А. Соколик. К вопросу о связи между обычным и изотопическим пространствами . . . . . 1206
- С. В. Тябликов и В. В. Толмачев. Функции распределения для классического электронного газа . . . . . 1210

## IX. ГИДРОЛОГИЯ

- О. А. Алекин и Л. В. Бражникова. Новые данные по стоку растворенных веществ с территории СССР . . . . . 748

Г. Н. Петров и Р. С. Петрова. Определение потерь на фильтрацию и испарение по водному балансу на примере Домашкинского водохранилища	991	В. Д. Кучин. Зависимость электрической прочности ионных кристаллов от температуры	301
<b>X. ГЕОФИЗИКА</b>		В. В. Солодовников и А. М. Батков. Об оптимальных характеристиках одного класса самонастраивающихся динамических систем с переменными параметрами	304
С. М. Флейшман. О движении структурных селевых потоков	281	Т. Н. Вербицкая. Исследование электрострикции сегнетокерамики	533
<b>XI. ОКЕАНОЛОГИЯ</b>		В. С. Иванова. Межзеренный и внутризеренный характер разрушения армо-железа при усталости	537
Л. А. Пономарева. Распределение эуфаузиид (Euphausiacea) в дальневосточных морях (Беринговом, Охотском, Японском и Восточно-Китайском)	1214	Г. И. Епифанов. Трение как сопротивление сдвигу тонких поверхностных слоев твердых тел	764
<b>XII. БИОФИЗИКА</b>		Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова и А. И. Никонорова. Об активизирующем влиянии пластической деформации на мартенситное превращение	768
В. Г. Куликова. Распределение церия-144 и цезия-137 в организме беременных и кормящих мышей, проникновение этих элементов в плод и выделение их с молоком	77	Г. Б. Абдуллаев и М. И. Алиев. Влияние йода на теплопроводность селена	995
Г. П. Торопова. Действие рентгеновских лучей на нуклеиновый обмен в печени	80	В. П. Павлов и Г. В. Виноградов. Новые методы и результаты исследования пластичных дисперсных систем	997
И. И. Черемушенцева. Изучение содержания нуклеиновых кислот в опухоли Броун-Пирс у кроликов при воздействии ультразвуком большой интенсивности	84	Г. В. Спивак, А. И. Крохина, Т. В. Яворская и Ю. А. Дурасова. Травление диэлектриков ионной бомбардировкой	1001
Н. Ф. Баракина. Влияние рентгеновских лучей на кроветворные органы в условиях защиты животного организма окисью углерода	285	И. П. Бардин, П. Л. Грузин и С. В. Земский. Изучение доменного процесса методом изотопов	1220
Э. Я. Граевский и М. М. Константинова. Об отсутствии защитного влияния гистотоксической гипоксии при действии ионизирующей радиации	289	С. Я. Вейлер и В. И. Лихтман. О закономерностях волочения металлов в присутствии смазок	1224
О. Д. Дмитриевский, В. Л. Ермолаев и А. Н. Теренин. Прямые измерения времени жизни возбужденных молекул хлорофилла и аналогичных пигментов в различных средах	751	Я. А. Самойлова и В. С. Постников. Восстановление внутреннего трения чистого алюминия после снятия нагрузки	1228
Н. В. Лучник. Влияние гибридизации на радиочувствительность	754	Д. М. Толстой и Пань Бинь-яо. О скачке силы трения при остановке	1231
Е. Г. Салькова. Влияние облучения радиоактивным кобальтом $Co^{60}$ на содержание витамина С в картофеле	757	<b>XIV. ЭЛЕКТРОТЕХНИКА</b>	
И. М. Шапиро. К вопросу о местном и дистанционном действии рентгеновских лучей на процесс клеточного деления	760	А. Д. Харкевич. Метод приближенной оценки пропускной способности двухзвенной коммутационной системы	308
Л. Д. Лукьянова. К вопросу о действии рентгеновских лучей на состояние плацентарного барьера в разные периоды беременности	1217	<b>XV. ХИМИЯ</b>	
<b>XIII. ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА</b>		Б. А. Арбузов и А. В. Фуженкова. Изучения перегруппировки А. Е. Арбузова методом термографии	89
В. А. Казанцев. Исследование $K\beta$ -полос рентгеновского спектра железа и хрома при магнитных превращениях сплавов системы Fe — Cr	86	С. Н. Борисов, М. Г. Воронков и Б. Н. Долгов. Изомерные силантаны и новые пути их синтеза	93
В. И. Архаров и Б. С. Борисов. К вопросу о механизме окисления магнетита	293	З. Бужек и А. Самарин. Влияние серы на растворимость кислорода в жидком железе	97
И. И. Китайгородский и В. Л. Инденбом. Внутренние напряжения в закаленных стеклах	297	Л. М. Волштейн и М. Ф. Могилевкина. Комплексные соединения двухвалентной платины с $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой	99
		В. И. Исагулянц и И. С. Максимова. Превращения $\beta$ -хлорэфиров в присутствии мегаллов	102
		И. И. Корнилов. Металлохимическая таблица химических элементов	106

О. А. Птицына, О. А. Реутов и М. Ф. Турчинский. Синтез оловоорганических соединений через двойные йодониевые соли . . . . .	110	Н. И. Шуйкин и Т. И. Нарышкина. Каталитическая дегидрогенизация циклопентена . . . . .	351
А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский и Г. В. Гарнишевская. О получении кристаллического полипропилена полимеризацией пропилена на металлоорганическом катализаторе . . . . .	113	Е. Л. Гефтер и М. И. Кабачник. Синтез и исследование некоторых виниловых эфиров кислот фосфора . . . . .	541
Л. Ф. Трефилова и И. Я. Постовский. Некоторые производные дифенила и их туберкулоstaticеская активность . . . . .	116	И. В. Гостунская, М. И. Рожкова и Б. А. Казанский. Восстановление моноолефиновых углеводов щелочными металлами в среде жидкого аммиака . . . . .	545
Е. М. Усова и Е. М. Ворошин. К вопросу о строении бензгидроксамовых кислот и некоторых их производных . . . . .	120	Ш. А. Карапетян и Л. А. Пичугин. Получение высших $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ , $\omega$ -тетрахлоралканов в проточной установке . . . . .	549
Я. А. Фиалков и В. Д. Панасюк. Обмен сульфат-ионов в водных растворах ацидоаммиакаатов трехвалентного кобальта . . . . .	124	И. Н. Назаров, Ж. А. Красная и С. М. Макин. Аниотропная перегруппировка 2,6-диметилтока-2,4,7-триен-6-ола . . . . .	553
М. Ф. Шостаковский и С. П. Лавров. Взаимодействие окиси этилена с четыреххлористым кремнием и этилтрихлорсиланом . . . . .	128	А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Ф. К. Величко. Синтез и химические превращения трихлорметильных и $\omega$ , $\omega$ -дихлораллильных соединений ртути . . . . .	557
Н. А. Адрова, М. М. Котон, Ю. Н. Панов и Ф. С. Флоринский. О связи между химическим строением карбон и гетероциклических соединений и их сцинтилляционной активностью . . . . .	311	А. П. Терентьев и М. Н. Преображенская. Синтез производных 5-метоксиндола . . . . .	560
Н. И. Башилова и М. Н. Ляшенко. Кристаллографическое исследование сульфатов одновалентного таллия . . . . .	314	Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян и Р. С. Мхитарян. Изменение взаимодействия между аммиаком и хлористым цинком в водной среде . . . . .	564
В. Г. Гребенщиков. Исследование диаграммы состояния системы $RbF - BeF_2$ и ее отношение к системе $BaO - SiO_2$ . . . . .	316	А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк, А. Е. Агрономов, И. М. Хорлина и Л. С. Конькова. Каталитическая дегидратация спиртов над безводным сульфатом магния . . . . .	773
Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман и И. Л. Кнунянц. Аниотропная перегруппировка замещенных перфторпропенов . . . . .	320	А. Н. Барышникова и А. И. Титов. Нитрование ароматических соединений азотным ангидридом по радикальному механизму . . . . .	777
А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский и З. Ф. Доблер. Роль комплексообразующих компонентов в реакции полимеризации ацетилена . . . . .	323	М. И. Кабачник и В. А. Гиляров. Об имидах кислот фосфора. Диалкилфосфорил-N-фенилтриазены и их соли . . . . .	781
И. К. Коробицына, И. Г. Жукова, В. А. Кувшинова, Н. Н. Гайдамович и Ю. К. Юрьев. Синтез и изомеризация энолацетатов $\beta$ -фуранидонов . . . . .	327	Н. С. Козлов и О. К. Козьминых. Каталитический синтез пара-, нитро-, amino- и сульфамидопроизводных 2-фенилхинолина и 2-фенил-5,6-бензохинолина . . . . .	785
И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Б. П. Гусев, С. С. Юфит, В. И. Гунар и В. А. Смит. Синтез метилгептена и метилпентадиена . . . . .	331	О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина и Е. Н. Матвеева. Окислительный распад эфиров целлюлозы . . . . .	789
А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и С. С. Чуранов. Ферроценсульфокислоты . . . . .	335	М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский. Каталитические превращения 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладированного угля и активированного угля . . . . .	792
А. Ф. Платэ и В. И. Станко. О взаимодействии тетраметил- и пентаметил-денмагнийбромидов с $\Delta^2$ -циклопентенилхлоридом . . . . .	339	И. Н. Назаров, Б. П. Гусев, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, И. И. Назарова, В. П. Виноградов, Б. К. Крупцов, О. А. Шаврыгина и Д. В. Назарова. Конденсация ацетилена с метилгептеном и его аналогами. Синтез линалоола и его аналогов . . . . .	796
З. П. Сытник, Л. Д. Жилина и Э. Б. Лифшиц. О мероцианиновых красителях с электродонорными заместителями в полиметиновой цепи . . . . .	343	А. Н. Несмеянов и Н. С. Кочеткова. Синтез алкилферроценов реакций Фриделя — Крафта . . . . .	800
Р. М. Флид и В. А. Миронов. Кинетика жидкофазного гидробромирования ацетилена в присутствии солей ртути . . . . .	347	Р. Д. Оболенцев и Б. В. Айвазов. К вопросу о хроматографическом выделении ароматических углеводов из их смеси с сераорганическими соединениями . . . . .	803
		М. И. Фарберов, К. А. Мачтина и	



- С. И. Крюков. Два метода технического синтеза метилпентадиена. 807
- А. М. Халецкий, В. Г. Песин и Чжоу Цинь. Исследование в области химии пиазтиола. Окисление 2,4-бенз-1,2,5-тиодиазола и его производных 811
- К. А. Андрианов и А. А. Жданов. Синтез полиорганоломоксилосанов. Реакция обменного разложения натровых солей алкилсилантриолов и хлористого алюминия 1005
- А. А. Баландин. Основы химии ферментов и антиметаболитов с точки зрения теории катализа 1008
- Я. Б. Блюмберг. О садке галита в Карабогаз-Голе 1012
- Б. Г. Болдырев, Т. С. Гинзбург и Р. О. Драбкина. О противотуберкулезной активности эфиров тиосульфокислот 1014
- А. Ф. Вомпе и Н. Ф. Турицына. Механизм реакции расщепления пиридиновых оснований 1017
- В. В. Илларионов и Л. М. Лапина. Ассоциационные состояния селена в газовой фазе 1021
- В. О. Лукашевич. Действие хлорангидридов неорганических кислот на арилсульфокислоты. Общий метод получения ангидридов реакцией арилсульфокислот с  $P_2O_5$  1025
- И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Б. П. Гусев, С. М. Макин и И. И. Назарова. Синтез геранилацетона, 3-метилгеранилацетона, псевдоинона и псевдоирина 1029
- Н. Ф. Орлов. Новые галогенсодержащие алюминийкремнеорганические соединения типа  $R_6SiOAlX_2$  1033
- А. П. Терентьев, М. А. Володина, Н. Л. Подлесова и Н. Е. Голубева. Синтез пирролов, пирролинов и пирролидинов из  $\gamma$ -кетоалкоголей 1036
- Н. Н. Шорыгина и Г. В. Перфилова. О превращении левоглюкозана в ароматические соединения 1040
- А. Ф. Вомпе, Н. В. Монич, Н. Ф. Турицына и Л. В. Иванова. Новые превращения пиридиновых солей и синтез  $\gamma$ -аминозамещенных пиридинов 1235
- А. М. Зубко и Е. З. Спектор. К вопросу о графитизации углеродистых веществ 1239
- И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, Д. В. Назарова, В. П. Виноградов, Б. К. Крупинов, И. И. Назарова и О. А. Шаврыгина. Синтез аналогов метилгептенона и метилгептадиенона 1242
- Я. И. Ольшанский. Равновесие двух жидких фаз в простейших фторсиликатных системах 1246
- М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красильникова. Взаимодействие диацетиленов с некоторыми гидроксилсодержащими соединениями 1250
- А. Н. Воинов. Кинетические зависимости при воспламенении нагретой поверхностью в условиях двигателя 131
- В. И. Касаточкин и Н. К. Ларина. Исследование строения гуминовых кислот ископаемых углей 131
- И. Л. Розенфельд и Е. К. Оше. Об изменении электрохимической активности циркония под действием излучения 141
- Б. Л. Цетлин, Л. П. Янова, Г. К. Сибирская и П. А. Ребиндер. Свойства наполненных графитом пластмасс и эффект высокого наполнения 141
- Я. М. Веприк и Г. П. Фаерман. Определение окислительно-восстановительных потенциалов *n*-оксифенилглицина 354
- Г. С. Воздвиженский и А. И. Турашев. Исследование природы локальной пассивности при электролитической полировке меди методом кризиса жарения 358
- А. З. Голик и Д. Н. Карликов. О связи коэффициента вязкости со структурой вещества в жидком состоянии 361
- А. М. Калинин и Е. А. Порай-Кошиц. К вопросу о существовании метакаолинита и природе экзотермических эффектов глинозема 365
- С. И. Кrichмар. Нестационарные процессы при анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте 369
- Б. И. Лосев, И. Е. Эльпинер и А. Н. Мельникова. О процессе галондирования углей под действием ультразвуковых волн 372
- Н. К. Барамбойн. Кинетика механической деструкции высокополимеров 568
- В. И. Веденеева. Энергия разрыва C—H связей в углеводородах 571
- В. И. Горшков и Г. М. Панченков. К вопросу о механизме ионного обмена 575
- М. М. Егоров, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. Адсорбция паров воды на силикагелях различной степени гидратации 579
- В. А. Поздышев, Ю. А. Пентин и В. М. Татевский. О кинетике реакции поворотной изомеризации 583
- А. Ф. Постовская, М. А. Салимов и А. С. Кузьминский. Об изменении степени сульфидности серных структур в вулканизатах при световом воздействии 586
- И. Б. Рабинович, В. Г. Голов, Н. А. Ефимова и С. М. Рустамов. Изотопный эффект в сжимаемости и ассоциации дегтероспиртов 590
- Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова и П. А. Ребиндер. Исследование кинетики пересыщения в связи с развитием кристаллизационных структур при твердении гипса 594
- К. К. Андреев и Б. С. Самсонов. О термическом распаде нитроклетчатки в вакууме 815
- А. Я. Апин и Ю. А. Лебедев. О взрывчатом разложении гексогена 819

# XVI. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Б. Н. Васильев, Б. П. Беринг, М. М. Дубинин и В. В. Серпинский. Исследование адсорбции при высоких давлениях 131

Н. Н. Кавтарадзе. Адсорбция водорода на слоях никеля, конденсированных в глубоком вакууме . . . . .	822	Г. М. Панченков, З. В. Грязнова и И. М. Кувшинников. Ионный обмен на алюмосиликатных катализаторах в потоке щелочи при малых временах контакта. . . . .	1276
Б. С. Красиков и В. В. Сысоева. Точки нулевого заряда некоторых металлов и сплавов . . . . .	826	А. А. Трапезников. Влияние концентрации раствора электролита (сернокислой меди) на обменную сорбцию кристаллами жирных кислот . . . . .	1280
В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарян. Передача энергии при радиолизе растворов перекиси бензоила . . . . .	829		
С. В. Нерпин и Н. Ф. Бондаренко. Исследование механических свойств тонких слоев жидкости в концентрированных эмульсиях методом фильтрации . . . . .	833		
Л. С. Палатник и А. И. Ландау. Обобщенная формулировка неравенства Гиббса . . . . .	837		
С. С. Семенов. Метод проверки уравнения состояния газов при высокой температуре . . . . .	841		
Л. И. Едельман и Д. С. Соминский. Влияние добавок поверхностно-активных веществ на интенсивность вибрационного измельчения цемента . . . . .	844		
С. Г. Энтелис, В. Е. Петракович, Г. В. Коровина и Н. М. Чирков. Кинетика образования спирта и алкилкислоты при реакции пропилена с водной серной кислотой . . . . .	848		
Х. Л. Арван и Н. В. Иванова. О спектрах поглощения некоторых красителей в смешанных растворителях . . . . .	1043		
Б. Н. Бушманов и Г. С. Воздвиженский. Изучение процесса обмена $Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$ на гранях цинкового монокристалла методом радиоактивных индикаторов . . . . .	1046		
М. А. Герович, Р. И. Каганович, В. А. Вергелесов и Л. Н. Горохов. Применение метода меченых атомов к изучению механизма анодного выделения кислорода . . . . .	1049		
И. Ф. Канавец и Л. Г. Баталова. Упруго-эластические и вязко-пластические свойства терморезистивных пластмасс . . . . .	1053		
А. Е. Шилов и Р. Д. Сабирова. Механизм и изотопный эффект первичного акта термического распада хлороформа . . . . .	1058		
Б. П. Беринг и В. В. Серпинский. Вычисление теплоты и энтропии адсорбции по одной изотерме адсорбции . . . . .	1254		
А. К. Бонечкая и К. Г. Красильников. Адсорбция алифатических спиртов из растворов на силикагеле и белой саже . . . . .	1257		
А. В. Городынский и Ю. К. Делимарский. Уравнение нестационарной диффузии к неподвижному электроду . . . . .	1261		
В. М. Княжева и Я. М. Колотыркин. Анодная пассивация хрома в кислых растворах . . . . .	1265		
Ю. И. Лядова, В. И. Веденеев и В. В. Воеводский. Исследование кинетики и механизма термического распада изобутилена . . . . .	1269		
С. Г. Майрановский. О природе каталитических токов водорода в полярографии . . . . .	1272		
		ХVII. ГЕОХИМИЯ.	
		И. И. Волков и Э. А. Остроумов. Определение тиосульфатов в иловых водах осадков Черного моря . . . . .	853
		О. А. Алейкин и Л. В. Бражникова. Новые данные о среднем составе речной воды для территории СССР . . . . .	1062
		ХVIII. БИОХИМИЯ	
		К. А. Перевощикова и И. Б. Збарский. Стимулирование включения некоторых аминокислот в белки нормальных и опухолевых тканей продуктами распада рибонуклеиновой кислоты. . . . .	150
		А. Н. Пономарева. Динамика фосфорных соединений в раннем онтогенезе пшеницы . . . . .	154
		Н. А. Родионова. Белки семяздолей нута в процессе прорастания семян. . . . .	158
		М. С. Сурукикина. Скорость удаления отдельных белковых фракций сыворотки кровяного русла . . . . .	161
		Н. П. Воскресенская и Е. Г. Зак. О поголощении кислорода листьями растений в разных участках спектра . . . . .	375
		Ж. А. Медведев. Распределение меченых $S^{35}$ веществ семян фасоли в белках и органах растений нового поколения в течение всего периода их развития . . . . .	379
		М. В. Павлова. О значении полимерного состояния рибонуклеиновой кислоты для обновления белковых комплексов цитоплазматических образований . . . . .	383
		Ю. Е. Бабская. Сравнительная характеристика образования белков отдельных фракций плазмы и белков ткани печени при гипотермии . . . . .	598
		Г. А. Деборин, Г. Ф. Иващенко и Т. И. Смирнова. Определение молекулярного веса некоторых белков в мономолекулярном слое . . . . .	602
		К. М. Джемухадзе и Г. А. Шальнева. Катехины проростков чая . . . . .	606
		Н. С. Демянновская и М. П. Знаменская. Влияние кислорода на дезоксирибонуклеиновую кислоту мицелля актиномицета . . . . .	856
		К. М. Джемухадзе и Л. Ф. Милешко. Изменение катехинов при скручивании чайного листа . . . . .	859
		В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова. О природе первичной фотовосстановленной формы хлорофилла и его аналогов . . . . .	1065
		Л. Ф. Ларионов и З. П. Софьина. О	

- противоопухолевом действии пептидов сарколизина . . . . . 1070
- М. Ф. Петрова, С. И. Денисова и Г. П. Меньшиков.** Исследование алкалоидов *Heliotropium lasiocarpum*. Распад лазиокарпиновой кислоты и ее эфиров в растворах едких щелочей . . . . . 1073
- В. Н. Филиппова и И. Ф. Сейц.** Ацетилирующая функция системы коэнзима А при лучевой болезни . . . 1076
- И. А. Чернавина, Б. А. Рубин и Л. Ф. Николаева.** К вопросу об участии цитохромоксидазы в процессе синтеза хлорофилла . . . . . 1080
- М. А. Бокучава и В. Р. Попов.** Превращения азотистых веществ при термической обработке чая . . . . . 1284
- А. А. Денисова и А. Л. Зайдес.** Аминокислотный состав фракций коллагена морской свинки . . . . . 1287

## ХИХ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- И. Н. Плаксин и Г. Н. Хажинская.** Действие повышенных дозировок пенообразователя на флотацию пиротина и сфалерита . . . . . 1084

## XX. ГЕОЛОГИЯ

- Н. Г. Бродская и Т. Г. Мартова.** Формы железа в современных осадках Охотского моря . . . . . 165
- А. В. Вихерт.** Триасовые диабазы западного склона Западного Верхоянья . . . . . 169
- М. С. Зиновьев.** Новые данные о конских отложениях Ростовской области . . . . . 172
- И. А. Шамрай и С. Я. Орехов.** Пластово-моноклитные фосфоритовые руды на периферии юго-восточного Донбасса (Несветаевское месторождение) . . . . . 176
- П. Л. Безруков.** Об осадках глубоководных океанических впадин Идзу-Бонинской, Марианской и Рюкю . . . . . 387
- С. И. Бенеславский.** Карстово-делювиальный тип месторождений бокситов . . . . . 391
- С. Н. Гусева.** Новые данные по биостратиграфии верхней части нижнего карбона восточного склона Среднего Урала . . . . . 394
- А. Е. Криволуцкий и М. М. Москвин.** Новые данные о миоценовых отложениях в Горном Дагестане . . . . . 398
- А. А. Чумаков и И. В. Гинзбург.** Новая редкометальная геохимическая провинция на Кольском полуострове . . . . . 400
- В. А. Бобров и М. Ф. Нейбург.** О верхнепермских угленосных отложениях Южной Монголии . . . . . 609
- С. М. Дорошко.** Формирование некоторых локальных структур Минусинской депрессии . . . . . 613
- Л. М. Левина.** О расчленении разреза Мозырской опорной скважины . . . . . 617
- Н. А. Махнач.** Стратиграфическое значение спорово-пыльцевых спектров из плейстоценовых отложений Белоруссии . . . . . 620
- М. Г. Миронова и Д. Л. Степанова.** О возрасте мергелистого горизонта нижнепермской толщи Печорского бассейна . . . . . 621
- П. А. Мchedlishvili.** О возрасте флор Амвросиевки и Крынки в связи с новыми данными о торгонской флоре окрестностей г. Львова . . . . . 622
- Н. А. Лисицына.** Коррозия кварца в мезо-кайнозойской коре выветривания Северного Казахстана . . . . . 861
- В. А. Разницын.** Основные черты палеогеографии карбона Тимано-Печорской провинции . . . . . 861
- Ч. М. Халифа-Заде.** К вопросу о нефтепроизводящем характере глинистых пород средней юры юго-восточного Кавказа . . . . . 861
- В. Н. Шилов.** К вопросу о миоценовых вулканогенных формациях Южного Сахалина . . . . . 877
- М. И. Грайзер.** Стратиграфическое расчленение нижнекаменноугольных отложений Минусинских впадин . . . . . 1088
- М. М. Грачевский.** К вопросу о возрасте и стратиграфическом объеме нижнекаменноугольной терригенной толщи Куйбышевского Заповолья . . . . . 1090
- Л. М. Левина.** О догдовском комплексе Белоруссии . . . . . 1090
- Н. И. Тихомиров.** Пермские отложения в междуречьи Кыра — Онон (Забайкалье) . . . . . 1090
- Б. М. Штемпель.** Возраст конгломератов метаморфической толщи Среднего хребта Камчатки . . . . . 1090
- В. С. Воропинов.** Первые находки фауны в верхолонской свите . . . . . 1290
- Г. В. Карпова.** О глинистых минералах араукаритовой свиты Донбасса и их значении для характеристики фаций . . . . . 1290
- Н. А. Красильникова.** О находке фосфоритов в девонских отложениях на р. Курейке . . . . . 1290
- Г. И. Немков и К. Л. Хлопонин.** Находка палеоценовых нуммулитов в Восточных Карпатах . . . . . 1300
- Х. М. Саидова.** Количественное распространение фораминифер в Охотском море . . . . . 1300

## XXI. ГИДРОГЕОЛОГИЯ

- В. И. Радусев.** О хемогенном карбонатообразовании в реках аридной зоны . . . . . 18
- А. Е. Бабинцев.** Об особенностях формирования трещинных вод Украинского кристаллического щита . . . . . 40
- Б. И. Куделин.** Опыт региональной оценки естественных ресурсов грунтовых вод . . . . . 40
- В. И. Радусев.** О минералогическом составе твердой части стока р. Дон . . . . . 41

## XXII. МИНЕРАЛОГИЯ

- Д. П. Григорьев.** Шрамы на кварцах в Березовском золоторудном месторождении на Урале . . . . . 18
- Н. Н. Шишкин.** О никелистой разновидности кобальтина . . . . . 41



И. Горбунова и Е. А. Шабаета. Монтмориллонитовые глины из отложений угленосного горизонта нижнего карбона Татарии . . . . .	631
В. Колченова и К. В. Сковцова. Натриевый ураноспинит . . . . .	634
Ф. Барабанов. Апофиллит из ущелья Гакмана в Хибинах . . . . .	876
Ф. Кузнецов. Геокронит в рудах Екатерино-Благодатского месторождения . . . . .	880
В. Павлов и Н. В. Белов. Кристаллическая структура гердерита, даолита и гадолинита . . . . .	884
П. Тихоненков, Е. И. Семенов и М. Е. Казакова. Первая находка эльпидита в Союзе . . . . .	1101

### XXIII. ПЕТРОГРАФИЯ

Д. Котельников, Т. Т. Радюшкина и Л. Я. Дмитриева. Глинистые минералы в отложениях келловейского возраста Саратовской опорной скважины . . . . .	637
Е. Штеренберг. Петрографические типы антрацитовых углей среднего карбона Донбасса . . . . .	641

### XXIV. ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. Букалова. О новом роде фораминифер из альбских отложений северо-западного Кавказа . . . . .	185
Е. Гарутт. Новые данные о древнейших слонах. Род <i>Protelephas</i> gen. nov. . . . .	189
П. Маслов. Новый орган размножения девонского растения . . . . .	417
В. Голубева. К вопросу о значении определения пыльцы видов рода <i>Betula</i> L. для целей стратиграфии четвертичных отложений . . . . .	645
М. Х. Моносзон. О видовых определениях ископаемой пыльцы маревых . . . . .	648
В. Е. Руженцев. Верхнекаменноугольные аммоноидеи в Средней Азии . . . . .	889
А. Г. Вологдин. К строению внутреннего органа археоциат . . . . .	1105
В. Г. Морозова. Надсемейство фораминифер <i>Globigerinidae</i> superfam. nov. и некоторые его представители . . . . .	1109

### XXV. ЦИТОЛОГИЯ

А. А. Алов и А. А. Жирнова. Изменения содержания нуклеиновых кислот клетки в связи с активацией митозов белком . . . . .	192
М. Манжос. Заложение и формирование микроспорофилловых колосков у лиственницы сибирской ( <i>Larix sibirica</i> Ldb.) в течение годичного цикла развития . . . . .	195

### XXVI. ГИСТОЛОГИЯ

Ю. М. Васильев. Способ обнаружения и характеристика некоторых свойств межучточного вещества соединительной ткани мышей и крыс . . . . .	419
---	-----

П. А. Мотавкин. О ретроградных изменениях ганглиозных клеток спинномозговых узлов . . . . .	421
Н. Г. Хлопин и Н. М. Чистова. Рост и размножение эндотелия кровеносных сосудов в тканевых культурах . . . . .	425
Т. С. Иванова. Клетки II типа Догеля в тонком отделе кишечника птиц . . . . .	652
А. И. Ирихимович и А. М. Зеленин. Гистологические изменения гипофиза в процессе полового созревания карпа . . . . .	655
А. Л. Шабаташ. Гистохимия рибонуклеопротеидов митохондрий нервной клетки . . . . .	658
З. П. Жемкова. О разрастаниях трофобласта в фибриноидном веществе плаценты человека . . . . .	893
Т. С. Иванова. Чувствительные элементы тонкого отдела кишечника . . . . .	896
В. В. Анисимова-Александрова. Морфология рецепторов твердой мозговой оболочки головного мозга . . . . .	1307

### XXVII. ГЕНЕТИКА

Е. П. Соколова и В. С. Жалнин. К вопросу о влиянии возраста цветка на гибридное потомство яблони . . . . .	429
С. И. Алиханян и С. З. Миндлин. Использование биохимических мутантов <i>Actinomyces rimosus</i> для получения гибридных форм . . . . .	1113

### XXVIII. ГИДРОБИОЛОГИЯ

Ю. И. Сорокин. Влияние температуры на интенсивность хемосинтеза в водоеме . . . . .	431
О. С. Зверева. О генетическом рубеже в долине реки и его значении в гидробиологии . . . . .	1311

### XXIX. МИКРОБИОЛОГИЯ

А. Е. Крисс. Микробиологические исследования в Центральной Арктике в 1956 г. . . . .	199
Л. И. Рубенчик, М. Н. Чернобыльская, А. А. Кильчевская и А. Н. Филиановская. Влияние летучих выделений актиномицетов на бактерии . . . . .	1315

### XXX. ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Л. А. Сковцова. Влияние 2,4-Д на коллоидно-химические свойства растительной клетки . . . . .	203
Г. Х. Молотковский. Явление полярности и смещение пола у кукурузы . . . . .	434
А. А. Прокофьев и М. Т. Годнева. Значение фотосинтетической деятельности плодов мака масличного для развития семян и накопления в них жира . . . . .	438
Т. Ф. Андреева и Э. Я. Нальборчик. К вопросу о влиянии физиологического состояния растения и некоторых внешних воздействий на состав продуктов фотосинтеза . . . . .	662
А. А. Корнилов. Морозостойкость и закалка растений кукурузы . . . . .	1116

## XXXI. ЗООЛОГИЯ

- А. И. Чиркина.** Половые железы гибрида между белугой и стерлядью . . . . . 206
- В. Н. Куликова.** Случай гермафродитизма гонады у медузы *Rathkea octopunctata* . . . . . 899

## XXXII. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

- М. П. Горбунова.** О влиянии предварительного разрушения на ход регенерации щитовидной железы крыс . . . . . 210
- Н. А. Самошкина.** К вопросу о восстановлении целостности сосудистых сплетений боковых желудочков мозга после травмы . . . . . 213
- О. И. Шмальгаузен.** Образование дефектных обонятельных органов у осетровых при их искусственном разведении . . . . . 216
- М. Л. Боровский.** О некоторых закономерностях морфологических изменений, наблюдающихся в организме в условиях гомотрансплантации нерва . . . . . 442
- Изменение содержания рибонуклеопротеидов в нервных клетках организма в условиях гомотрансплантации нерва . . . . . 666
- З. С. Кауфман.** Зависимость регенерации сцифистомы сцифомедузы *Syapaea capillata* от стадии ее развития . . . . . 1317

## XXXIII. ФИЗИОЛОГИЯ

- П. О. Макаров.** Адекватная физиология индивидуального развития человека . . . . . 220
- Р. Реймов.** Опыт изучения цветового зрения малого суслика (*Citellus pygmaeus* Pall.) в полевом эксперименте . . . . . 223
- Д. А. Сахаров.** О динамике развития плавательной активности в раннем онтогенезе амбистомы . . . . . 226
- В. И. Олифан.** О суточных ритмах питания мальков байкальского хариуса и о суточных ритмах у молоди рыб вообще . . . . . 669
- И. П. Никитина.** Условные интероцептивные и экстероцептивные рефлексы при ограниченном поступлении соли в организм . . . . . 901
- Н. М. Петрунь.** Некоторые особенности

дыхания человека через различные участки кожи . . . . . 90

- И. А. Булыгин и З. Д. Щанникова.** Интероцептивные условные рефлексы с мочевого пузыря после удаления грудного отдела спинного мозга . . . . . 112
- Л. С. Гамбарян.** К деятельности поврежденного двигательного анализатора . . . . . 112
- Б. А. Кудряшов, Т. М. Калишевская, В. Е. Пасторова и М. Е. Преображенская.** Недостаточность протромбокиназы крови и тромботропина у спленэктомизированных крыс . . . . . 112
- Л. П. Доброхотова.** Влияние метилтиоурацила на шоково-геморрагические состояния, развивающиеся под влиянием нервной травмы . . . . . 132
- Н. И. Незлина.** Роль коры больших полушарий головного мозга у собак в восстановлении функций, нарушенных в результате половинной поперечной перерезки ствола головного мозга на уровне варолиева моста . . . . . 133
- Э. М. Плисецкая.** К вопросу о функциональных свойствах гладкой мускулатуры кишечника холодно-кровных позвоночных . . . . . 132

## XXXIV. ЭМБРИОЛОГИЯ

- К. С. Семеновская.** О половых железах гибрида между осетром и стерлядью в связи с вопросом о его способности к развитию . . . . . 223
- А. С. Гинзбург.** Моноспермия у осетровых рыб при нормальном оплодотворении и последствии проникновения в яйцо сверхчисленных спермиев . . . . . 40
- Г. М. Игнатьева.** Морфо-физиологическое исследование железы вылупления белуги — *Huso huso* (L.) — Морфо-физиологическое исследование железы вылупления севрюги при разных температурах инкубации . . . . . 113

## XXXV. ПАРАЗИТОЛОГИЯ

- В. Г. Гнездилов.** Хомяк (*Mesocricetus auratus*) как потенциальный окончательный хозяин лентеца широкого (*Diphyllbothrium latum*) . . . . . 132



# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ\*

- Абдуллаев Г. Б. XIII, 995  
 Агрономов А. Е. XV, 773  
 Адрова Н. А. XV, 311  
 Айвазов Б. В. XV, 803  
 Алекин О. А. IX, 748; XVII, 1062  
 Алиев М. И. XIII, 995  
 Алиханян С. И. XXVII, 1113  
 Алов И. А. XXV, 192  
 Амензаде Ю. А. VI, 37  
 Андреев К. К. XVI, 815  
 Андреева Т. Ф. XXX, 662  
 Андрианов К. А. XV, 1005  
 Анисимова-Александрова В. В. XXVI, 1307  
 Антонюк Г. К. I, 9  
 Апин А. Я. XVI, 819  
 Арбузов Б. А. XV, 89  
 Арван Х. Л. XVI, 1043  
 Ариштейн Э. А. VIII, 1189  
 Арнольд В. И. I, 679  
 Архаров В. И. XIII, 293  
 Бабинцев А. Е. XXI, 404  
 Бабская Ю. Е. XVIII, 598  
 Багдасарьян Х. С. XVI, 829  
 Бакельман И. Я. I, 1143  
 Баландин А. А. XV, 773, 1008  
 Барабанов В. Ф. XII, 876  
 Баракина Н. Ф. XII, 285  
 Барамбойм Н. К. XVI, 568  
 Баранский К. Н. VIII, 517  
 Баранцев Р. Г. I, 919  
 Бардин И. П. XIII, 1220  
 Барышникова А. Н. XV, 777  
 Баталова Л. Г. XVI, 1053  
 Батков А. М. XIII, 304  
 Бахвалов Н. С. I, 455, 1146  
 Башилова Н. И. XV, 314  
 Безруков П. Л. XX, 387  
 Беклемишев Д. В. I, 256  
 Белкина М. Г. VII, 1185  
 Белов Н. В. XXII, 884  
 Бенеславский С. И. XX, 391  
 Беринг Б. П. XVI, 131, 1254  
 Блюмберг Я. Б. XV, 1012  
 Бобров В. А. XX, 609  
 Богданова А. В. XV, 1250  
 Бокучава М. А. XVIII, 1284  
 Болдырев Б. Г. XV, 1014  
 Бондаренко Н. Ф. XVI, 833  
 Бонецкая А. К. XVI, 1257  
 Борисов Б. С. XIII, 293  
 Борисов С. Н. XV, 93  
 Боровикова Г. П. VIII, 1192  
 Боровский М. Л. XXXII, 442, 666  
 Борок В. М. I, 682  
 Бражникова Л. В. IX, 748; XVII, 1062  
 Бродская Н. Г. XX, 165  
 Броуде В. Л. VIII, 520  
 Бужек З. XV, 97  
 Букалова Г. В. XXIV, 183  
 Булыгин И. А. XXXIII, 1120  
 Бушманов Б. Н. XVI, 1046  
 Вайнштейн Э. Е. VIII, 53, 741  
 Васильев Б. Н. XVI, 131  
 Васильев Ю. М. XXVI, 419  
 Васильев Ю. Н. VIII, 53, 741  
 Веденеев В. И. XVI, 571, 1269  
 Вейлер С. Я. XIII, 1224  
 Величко Ф. К. XV, 557  
 Веприк Я. М. XVI, 354  
 Вербицкая Т. Н. XIII, 533  
 Вергелесов В. А. XVI, 1049  
 Виноград Р. Э. I, 239, 459  
 Виноградов В. П. XV, 796, 1242  
 Виноградов Г. В. XIII, 997  
 Витушкин А. Г. I, 686, 923  
 Вихерт А. В. XX, 169  
 Воеводский В. В. XVI, 1269  
 Воздвиженский Г. С. XVI, 358, 1046  
 Воинов А. Н. XVI, 135  
 Войцеховский Б. В. IV, 717  
 Воларович М. П. V, 964  
 Вологдин А. Г. XXIV, 1105  
 Володина М. А. XV, 1036  
 Волков И. И. XXII, 853  
 Волосов В. М. I, 1149  
 Вольперт А. И. I, 462  
 Волштейн Л. М. XV, 99  
 Вомпе А. Ф. XV, 1017, 1235  
 Воронков М. Г. XV, 93  
 Вороновская Е. В. I, 927  
 Ворошинов В. С. XX, 1291  
 Ворошин Е. М. XV, 120  
 Воскресенская Н. П. XVIII, 375  
 Гаврилова В. А. XVIII, 1065  
 Гайдамович Н. Н. XV, 327  
 Галкин Л. Н. VIII, 745  
 Гаман В. И. VIII, 67  
 Гамбарян Л. С. XXXIII, 1124  
 Гарнишевская Г. В. XV, 113  
 Гарутт В. Е. XXIV, 189  
 Гельфер С. А. I, 241  
 Герман Л. С. XV, 320  
 Герович М. А. XVI, 1049  
 Гефтер Е. Л. XV, 541  
 Гиляров В. А. XV, 781  
 Гинзбург А. С. XXXIV, 445  
 Гинзбург И. В. XX, 400  
 Гинзбург Т. С. XV, 1014  
 Гнездилов В. Г. XXXV, 1328  
 Годнева М. Т. XXX, 438  
 Голик А. З. XVI, 361  
 Голов В. Г. XVI, 590  
 Голубева Л. В. XXIV, 645  
 Голубева Н. Е. XV, 1036  
 Гольдберг А. А. I, 245  
 Горбунова Л. И. XXII, 631  
 Горбунова М. П. XXXII, 210  
 Городынский А. В. XVI, 1261  
 Горохов Л. Н. XVI, 1049  
 Горшков В. И. XVI, 575  
 Гостунская И. В. XV, 545  
 Готлиб Ю. Я. VIII, 57  
 Граевский Э. Я. XII, 289  
 Грайзер М. И. XX, 1087  
 Грачевский М. М. XX, 1091  
 Гребенщиков Р. Г. XV, 316  
 Григорьев Д. П. XXII, 182  
 Грузин П. Л. XIII, 1220  
 Грязнова З. В. XVI, 1276  
 Гуль В. Е. VIII, 973  
 Гунар В. И. XV, 331  
 Гусев Б. П. XV, 331, 796, 1029  
 Гусева С. Н. XX, 394  
 Давиденко Д. Ф. I, 690  
 Деборин Г. А. XVIII, 602  
 Делимарский Ю. К. XVI, 1261  
 Демяновская Н. С. XVIII, 856  
 Денисова А. А. XVIII, 1287  
 Денисова С. И. XVIII, 1073  
 Джемухадзе К. М. XVIII, 606, 859  
 Дмитриева Л. Я. XXIII, 637  
 Дмитриевский О. Д. XII, 751  
 Доблер З. Ф. XV, 323  
 Доброхотова Л. П. XXXIII, 1320  
 Долгов Б. Н. XV, 93  
 Долгопольский И. М. XV, 323  
 Дорошко С. М. XX, 613  
 Драбкина Р. О. XV, 1404  
 Драпкин А. Б. I, 465  
 Дубинин М. М. XVI, 131  
 Дурасова Ю. А. XIII, 1001  
 Дяткин Б. Л. XV, 320  
 Евграфов М. А. I, 1153  
 Евстигнеев В. Б. XVIII, 1065  
 Егеров К. Е. II, 33  
 Егоров В. Г. I, 11  
 Егоров М. М. XVI, 579  
 Егорова Т. С. XVI, 579  
 Епифанов Г. И. XIII, 764  
 Еременко В. В. VIII, 520  
 Ермолаев В. Л. XII, 751  
 Ефимов А. В. I, 930  
 Ефимова Н. А. XVI, 590  
 Жалнин В. С. XXVII, 429  
 Жданов А. А. XV, 1005  
 Жданович В. Ф. I, 934  
 Жемкова З. П. XXVI, 893  
 Жилина Л. Д. XV, 343  
 Жирнова А. А. XXV, 192

\* Первое число после фамилии и инициалов автора обозначает номер раздела по систематическому указателю, второе — страницу.



Жукова И. Г. XV, 327  
 Зайдес А. Л. XVIII, 1287  
 Зайцев Г. А. VIII, 61  
 Зак Е. Г. XVIII, 375  
 Захаров А. И. VIII, 1195  
 Захаров В. К. I, 468, 694, 938  
 Збарский И. Б. XVIII, 150  
 Зверева О. С. XXVIII, 1311  
 Зеленин А. М. XXVI, 655  
 Земский С. В. XIII, 1220  
 Зиновьев М. С. XX, 172  
 Знаменская М. П. XVIII, 856  
 Зотова С. В. XV, 792  
 Зубко А. М. XV, 1239  
 Зубов В. И. I, 942  
 Иванов В. В. I, 945  
 Иванова В. С. XIII, 537  
 Иванова Л. В. XV, 1235  
 Иванова Н. В. XVI, 1043  
 Иванова Т. С. XXVI, 652, 896  
 Иващенко Г. Ф. XVIII, 602  
 Игнатьева Г. М. XXXIV, 908, 1132  
 Измайлов С. В. VIII, 277  
 Измайлова В. Н. XVI, 594  
 Илларионов В. В. XV, 1021  
 Ильин В. А. I, 698  
 Инденбом В. Л. XIII, 297  
 Ирихимович А. И. XXVI, 655  
 Исагулянц В. И. XV, 102  
 Кабачник М. И. XV, 541, 781  
 Кавтарадзе Н. Н. XVI, 822  
 Каганович Р. И. XVI, 1049  
 Казакова М. Е. XXII, 1101  
 Казанский Б. А. XV, 545, 92  
 Казанцев В. А. XIII, 86  
 Калинин А. М. XVI, 365  
 Калишевская Т. М. XXXIII, 1128  
 Канавец И. Ф. XVI, 1053  
 Карапетян Ш. А. XV, 549  
 Каргаполов М. И. I, 1155  
 Карликов Д. Н. XVI, 361  
 Карпова Г. В. XX, 1294  
 Картужанский А. Л. VIII, 1199  
 Касаточкин В. И. XVI, 139  
 Кауфман З. С. XXXII, 1317  
 Келдыш Людмила I, 472  
 Кильчевская А. А. XXIX, 1315  
 Киракосян А. К. XV, 564  
 Киселев В. Ф. XVI, 579  
 Китайгородский И. И. XIII, 297  
 Клебанский А. Л. XV, 323  
 Клочков В. П. VIII, 524  
 Кнуянц И. Л. XV, 320  
 Княжева В. М. XVI, 1265  
 Коваль П. И. I, 949  
 Козлов Н. С. XV, 785  
 Козьмина О. П. XV, 789  
 Козьминых О. К. XV, 785  
 Колмогоров А. Н. I, 953  
 Колотыркин Я. М. XVI, 1265

Комар А. П. VIII, 64  
 Константинова М. М. XII, 289  
 Конькова Л. С. XV, 773  
 Копченова Е. В. XXII, 634  
 Корнилов А. А. XXX, 1116  
 Корнилов И. И. XV, 106  
 Коробейник Ю. Ф. I, 14  
 Коробицына И. К. XV, 327  
 Коровина Г. В. XVI, 848  
 Коровкин П. П. I, 1158  
 Корсунский М. И. VIII, 1192  
 Костюченко А. Г. I, 249  
 Котельников Д. Д. XXIII, 637  
 Котон М. М. XV, 311  
 Кочеткова Н. С. XV, 800  
 Красник Б. С. XVI, 826  
 Красильников К. Г. XVI, 579, 1257  
 Красильникова Г. К. XV, 1250  
 Красильникова Н. А. XX, 1297  
 Красная Ж. А. XV, 553  
 Красовский Н. Н. I, 252  
 Крейн С. Г. I, 1162  
 Кренцель Б. А. XV, 113  
 Кривко Н. И. VIII, 64  
 Кривоуцкий А. Е. XX, 398  
 Крисс А. Е. XXIX, 199  
 Кричмар С. И. XVI, 369  
 Кронгауз В. А. XVI, 829  
 Крохина А. И. XIII, 1001  
 Крупцов Б. К. XV, 796, 1242  
 Крутецкая Г. П. VIII, 973  
 Крюков С. И. XV, 807  
 Кувшинников И. М. XVI, 1276  
 Кувшинова В. А. XV, 327  
 Куделин Б. И. XXI, 407  
 Кудряшов Б. А. XXXIII, 1128  
 Кузнецов К. Ф. XXII, 880  
 Кузьминский А. С. XVI, 586  
 Куликова В. Г. XII, 77  
 Куликова В. Н. XXXI, 899  
 Куликовский А. Г. VIII, 984  
 Курдюмов Г. В. XIII, 768  
 Курлянкина В. И. XV, 789  
 Кучин В. Д. XIII, 301  
 Лавров С. П. XV, 128  
 Ландау А. И. XVI, 837  
 Лапина Л. М. XV, 1021  
 Ларина Н. К. XVI, 139  
 Ларионов Л. Ф. XVIII, 1070  
 Лашкарев В. Е. VIII, 1203  
 Лебедев В. И. I, 1166  
 Лебедев Н. Н. VII, 513  
 Лебедев Ю. А. XVI, 819  
 Левина Л. М. XX, 617, 1094  
 Левина С. Н. I, 18  
 Леонов Ю. С. VIII, 976  
 Линник Ю. В. I, 21  
 Лисицына Н. А. XX, 862  
 Лифшиц Э. Б. XV, 343  
 Лиштман В. И. XIII, 1224  
 Лосев Б. И. XVI, 372  
 Лукашевич В. О. XV, 1025  
 Лукина М. Ю. XV, 792  
 Лукьянова Л. Д. XII, 1217

Лумисте Ю. Г. I, 259, 702  
 Лучник Н. В. XII, 754  
 Лядова Ю. И. XVI, 1269  
 Ляшенко М. Н. XV, 314  
 Майрановский С. Г. XV, 1272  
 Макаров Л. О. VIII, 275  
 Макаров П. О. XXXIII, 22  
 Макин С. М. XV, 553, 791, 1029, 1242  
 Максимова И. С. XV, 102  
 Максимова О. П. VIII, 119, XIII, 768  
 Малышев А. В. I, 25  
 Манжос А. М. XXV, 19  
 Мартова Т. Г. XX, 165  
 Маслов В. П. I, 957  
 Маслов В. П. XXIV, 417  
 Матвеева Е. Н. XV, 789  
 Махнач Н. А. XX, 620  
 Мачтина К. А. XV, 807  
 Медведев Ж. А. XVIII, 379  
 Мельникова А. Н. XVI, 37  
 Меньшиков Г. П. XVIII, 1077  
 Меньшов Д. Е. I, 476  
 Милешко Л. Ф. XVIII, 853  
 Миндлин С. З. XXVII, 1113  
 Минков Б. Я. V, 964  
 Миронов В. А. XV, 347  
 Миронова М. Г. XX, 623  
 Михайлов Г. К. V, 725  
 Могилевкина М. Ф. XV, 99  
 Моисеев Н. Н. IV, 1180  
 Молотковский Г. X. XXX, 434  
 Монич Н. В. XV, 1235  
 Монозон М. X. XXIV, 648  
 Морозов Н. Ф. VI, 968  
 Морозова В. Г. XXIV, 1109  
 Москвин М. М. XX, 398  
 Мотавкин П. А. XXVI, 421  
 Мочалин В. Б. XV, 796, 1242  
 Мхитарян Р. С. XV, 564  
 Мчедlishvili П. А. XX, 627  
 Мячин В. Ф. I, 479  
 Назаров И. Н. XV, 331, 553, 796, 1029, 1242  
 Назарова Д. В. XV, 796, 1242  
 Назарова И. И. XV, 796, 1029, 1242  
 Нальборчик Э. Я. XXX, 662  
 Народецкий М. З. VI, 729  
 Нарышкина Т. И. XV, 351  
 Натансон Г. И. I, 263  
 Незлина Н. И. XXXIII, 1322  
 Нейбург М. Ф. XX, 609  
 Немков Г. И. XX, 1300  
 Непорент Б. С. VIII, 524  
 Нерпин С. В. XVI, 833  
 Несмеянов А. Н. XV, 335, 557, 800  
 Никитина И. П. XXXIII, 901  
 Николаева Л. Ф. XVIII, 1080  
 Николенько Л. Д. I, 483  
 Никонорова А. И. XIII, 768  
 Оболенцев Р. Д. XV, 803  
 Олифан В. И. XXXIII, 669



- Ольшанский Я. И. XV, 1246  
Орехов С. Я. XX, 176  
Орлов Н. Ф. XV, 1033  
Остроумов Э. А. XVII, 853  
Оше Е. К. XVI, 143  
Павлов В. П. XIII, 997  
Павлов П. В. XXII, 884  
Павлова М. В. XVIII, 383  
Палатник Л. С. XVI, 837  
Панасюк В. Д. XV, 124  
Панов Ю. Н. XV, 311  
Панченков Г. М. XVI, 575,  
1276  
Пань Бинь-яо XIII, 1231  
Пасторова В. Е. XXXIII,  
1128  
Пентин Ю. А. XVI, 583  
Перевалова Э. Г. XV, 335  
Перевощикова К. А. XVIII,  
150  
Перетягин Б. М. I, 29  
Перфилова Г. В. XV, 1040  
Песин В. Г. XV, 811  
Петракович В. Е. XVI, 848  
Петров Г. Н. IX, 991  
Петрова М. Ф. XVIII, 1073  
Петрова Р. С. IX, 991  
Петрова С. Г. VI, 41  
Петрунь Н. М. XXXIII, 904  
Пичугин Л. А. XV, 549  
Плаксин И. Н. XIX, 1084  
Плате А. Ф. XV, 339  
Плисецкая Э. М. XXXIII,  
1324  
Подлесова Н. Л. XV, 1036  
Поздышев В. А. XVI, 583  
Положий Г. Н. VI, 45  
Пономарева А. Н. XVIII,  
154  
Пономарева Л. А. XI, 1214  
Попов В. Р. XVIII, 1284  
Порай-Кошиц Е. А. XVI, 365  
Постников В. С. XIII, 1228  
Постовская А. Ф. XVI, 586  
Постовский И. Я. XV, 116  
Преображенская М. Е.  
XXXIII, 1128  
Преображенская М. Н. XV,  
560  
Преснов В. А. VIII, 67  
Прокофьев А. А. XX, 438  
Птицына О. А. XV, 110  
Рабинович И. Б. XVI, 590  
Радужев В. И. XXI, 180, 411  
Радюшкина Т. Т. XXIII, 637  
Разнищев В. А. XX, 865  
Рашба Э. И. VIII, 520  
Ребане Т. К. VIII, 70  
Рибиндер П. А. XVI, 146,  
594  
Регирер С. А. VII, 737  
Реймов Р. XXXIII, 223  
Реутов О. А. XV, 110  
Рогожин В. С. I, 486  
Родионова Н. А. XVIII, 158  
Рожкова М. И. XV, 545  
Розгачев К. И. VIII, 528  
Розенберг Л. Д. VIII, 275  
Розенфельд И. Л. XVI, 148  
Рохлин В. А. I, 490  
Рубенчик Л. И. XXIX, 1315  
Рубин Б. А. XVIII, 1080  
Руженцев В. Е. XXIV, 889  
Рустамов С. М. XVI, 590  
Рышков С. С. I, 494, 961  
Сабирова Р. Д. XVI, 1058  
Саидова Х. М. XX, 1302  
Салимов М. А. XVI, 586  
Сальков Е. А. VIII, 1203  
Салькова Е. Г. XII, 757  
Самарин А. XV, 97  
Самойлова А. Я. XIII, 1228  
Самошкина Н. А. XXXII,  
213  
Самсонов Б. С. XVI, 815  
Сахаров Д. А. XXXII, 226  
Сегалова Е. Е. XVI, 594  
Сейц И. Ф. XVIII, 1076  
Семенов Е. И. XXII, 1101  
Семенов С. С. XVI, 841  
Семеновская К. С. XXXIV,  
229  
Серпинский В. В. XVI, 131,  
1254  
Сибирская Г. К. XVI, 146  
Скворцова К. В. XXII, 634  
Скворцова Л. А. XXX, 203  
Скродский Г. В. VIII, 73  
Смирнова Т. И. XVIII, 602  
Смит В. А. XV, 331  
Соболев С. Л. I, 1170  
Соболь И. М. I, 706  
Соколик Г. А. VIII, 1206  
Соколова Е. П. XXVII, 429  
Соловьев А. Д. I, 1153  
Солодовников В. В. XIII,  
304  
Соляник-Красса К. В. VI, 49  
Соминский Д. С. XVI, 844  
Сорокин Ю. И. XXVIII, 431  
Софьяна З. П. XVIII, 1070  
Спектор Е. З. XV, 1239  
Спивак Г. В. XIII, 1001  
Станко В. И. XV, 339  
Степанов Д. Л. XX, 623  
Струминский В. В. III, 271  
Суетин П. К. I, 498  
Суровикина М. С. XVIII, 161  
Сысоева В. В. XVI, 826  
Сытник З. П. XV, 343  
Такибаев Ж. С. VIII, 980  
Татевский В. М. XVI, 583  
Теренин А. Н. XII, 751  
Терентьев А. П. XV, 560, 1036  
Титов А. И. XV, 777  
Тихомиров Н. И. XX, 1097  
Тихоненков И. П. XII, 1101  
Толмачев В. В. VIII, 1210  
Толстой Д. М. XIII, 1231  
Толчинский И. М. XV, 113  
Топчиев А. В. XV, 113  
Торопова Г. П. XII, 80  
Трапезников А. А. XVI, 1280  
Трефилова Л. Ф. XV, 116  
Тумаркин Г. Ц. I, 502, 710  
Турашев А. И. XVI, 358  
Турицына Н. Ф. XV, 1017,  
1235  
Турова-Поляк М. В. XV, 773  
Турчинский М. Ф. XV, 110  
Тяжельников С. В. VIII, 1210  
Уразов Г. Г. XV, 564  
Усова Е. М. XV, 120  
Фабрикант В. А. VIII, 528  
Фаерман Г. П. XVI, 354  
Фарберов М. И. XV, 807  
Федорус Г. А. VIII, 1203  
Феофилов П. П. VIII, 745  
Фиалков Я. А. XV, 124  
Филановская А. Н. XIX, 1315  
Филиппова В. Н. XVIII, 1076  
Флейшман С. М. X, 281  
Флид Р. М. XV, 347  
Флоринский Ф. С. XV, 311  
Фрадкин Э. Е. VIII, 277  
Фрейдлина Р. X. XV, 557  
Фуженкова А. В. XV, 89  
Хажинская Г. Н. XIX, 1084  
Халанай А. I, 506  
Халецкий А. М. XV, 811  
Халифа-Заде Ч. М. XX, 869  
Харкевич А. Д. XIV, 308  
Хлопин Н. Г. XXVI, 425  
Хлопонин К. Л. XX, 1300  
Хорлина И. М. XV, 773  
Цетлин Б. Л. XVI, 146  
Цодыкс В. М. I, 1174  
Черемушнчева И. И. XII, 84  
Чернавина И. А. XVIII, 1080  
Черников Н. А. VIII, 530  
Черников С. Н. I, 1177  
Чернобыльский М. Н. XXIX,  
1315  
Черный Г. Г. IV, 721  
Чжоу Цинь XV, 811  
Чиркова А. И. XXXI, 206  
Чирков Н. М. XVI, 848  
Чистова Н. М. XXVI, 425  
Чумаков А. А. XX, 400  
Чураев Н. В. V, 964  
Чуранов С. С. XV, 335  
Чэнь Чин-и I, 508  
Шабаташ А. Л. XXVI, 658  
Шаббаева Е. А. XXVII, 631  
Шаврыгина О. А. XV, 796,  
1242  
Шальнева Г. А. XVIII, 606  
Шамрай И. А. XX, 176  
Шандор Ш. I, 506  
Шапиро И. М. XII, 760  
Шафаревич И. Р. I, 267, 714  
Шварц А. С. I, 490  
Шейнман М. К. VIII, 1203  
Шерман Д. И. VI, 733  
Шилов А. Е. XVI, 1058  
Шилов В. Н. XX, 873  
Шишкин Н. Н. XXII, 414  
Шмальгаузен О. И. XXXII,  
216  
Шорыгина Н. Н. XV, 1040  
Шостаковский М. Ф. XV,  
128, 1250  
Штемпель Б. М. XX, 1099  
Штеренберг Л. Е. XXXIII, 641  
Шуйкин Н. И. XV, 351  
Шанникова З. Д. XXXIII,  
1120  
Эдельман Л. И. XVI, 844  
Эльпинер И. Е. XVI, 372  
Энтелс С. Г. XVI, 848  
Юрьев Ю. К. XV, 327  
Юфит С. С. XV, 331  
Яворская И. М. VIII, 988  
Яворская Т. В. XIII, 1001  
Янова Л. П. XVI, 146  
Яновская Л. А. XV, 331, 1029

